Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

177. BAND, 2. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. OKTOBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 177 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Schulek, E., K. Burger und M. Fehér, Über die Hydrolyse und analytische Kontrolle der Salpetersäureester („Nitrokörper") 81

Rao, G. Prabhakar, and A. R. Vasudeva Murthy, Cerimetry in Nonaqueous Media 86

Szekeres, L., und E. Bakács-Polgár, Bestimmung von Alkalicarbonat neben Alkalihydroxyd 89

Gregorowicz, Z., und F. Buhl, Redoxindicatoren in der indirekten volumetrischen Anionenbestimmung. Bestimmung von Sulfationen mit Blei(II)nitrat 91

Majumdar, S. K., and A. K. De, Thenoyltrifluoroacetone as a Reagent for Cobalt 97

Asmus, E., und K. Ohls, 1,2-Dimorpholyl-äthan als Reagens in der quantitativen Analyse. I. Gravimetrische Quecksilberbestimmung. Mit 8 Textabbildungen . . . 100

Fehér, F., K. H. Sauer und H. Monien, Zur analytischen Charakteristik des elementaren Schwefels. Beiträge zur Chemie des Schwefels, 55 109

Hahn, F. L., Eine allgemeingültige Formel für den Zusammenhang zwischen Reagenszusatz und Potentialänderung in Maßanalysen 113

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Seite

Atmosphärische Luft (B. E. Saltzman; M. D. Thomas, J. A. MacLeod, R. C. Robbins, R. C. Goettelman, R. W. Eldridge und L. H. Rogers; B. E. Saltzman; P. Urone; J. C. Gage; E. D. Barber, F. T. Fox, J. P. Lodge und L. M. Marshall; L. C. Craig, T. P. King und A. Stracher; G. B. Corcoran; K. O. Donalsdon, V. J. Tulane und L. M. Marshall; B. R. Havlik, L. M. Marshall und J. P. Lodge) 121

Automatische Feuchtigkeitsbestimmung in einem Gas mit Hilfe von Fischer-Reagens (A. N. Korol', N. B. Znamenskaja und L. P. Losev) 123

Bestimmung von Wassergehalten von 1—1000 ppm in Gasen (F. A. Keidel; L. G. Cole, M. Czuha, R. W. Mosley und D. T. Sawyer; F. A. Keidel) 123

Anwendung eines temperaturprogrammierten Gaschromatographen auf die Trennung von Stadtgas und leichtsiedenden Ölen (S. Araki, K. Kishimoto und Y. Yasumori) 124

Apparatur zur laufenden automatischen Bestimmung von Stickoxyd im Generatorgas (J. Pierrain) 125

Bestimmung von Öl-Aerosolen (C. A. Parker und W. J. Barnes) 125

Wasseruntersuchung (R. C. Hoather und R. F. Rackham; J. Bargh; K. H. Mancy und D. A. Okun; J. A. Fresen, H. van Gogh und J. A. C. van Pinxteren; S. Megregian) 125

Bestimmung von Germanium in den Ammoniakwässern der Kokereien und Gaswerke (J. Gottfried und V. Jára; S. Takana und K. Saito; W. A. Schneider und E. B. Sandell; H. J. Cluley) 126

Entwicklungen und aktuelle Probleme in der Metallanalyse (R. M. Fowler) 127

Abtrennung des Bors aus Legierungen und anderen Substanzen durch Pyrohydrolyse (V. R. Wiederkehr und G. W. Goward) 128

Stickstoffbestimmung in Metallen durch Verbrennung in einem Hochfrequenzofen (M. Tsuchiya; M. Tsuchiya) 128

Bestimmung von Zinnspuren in Kupfer und dessen Legierungen (H. J. G. Challis und J. T. Jones; P. Karsten, H. F. Kies und J. J. Walraven; Ch. M. Dozinel und H. Gill) 128

Spektralanalyse von Siliciummessing (B. P. Paševkin) 128

Bestimmung der kleinen Gehalte von Kupfer, Eisen und Blei im raffinierten metallischen Silber (W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska; T. B. Gapon und E. N. Gapon; D. Jentzsch und I. Frotscher) 129

Quantitative Spektralanalyse von als Flugzeugmaterial dienenden Magnesiumlegierungen (J. Fijalkowski; B. L. Averbach; J.-P. Puenzieux; K. A. Suchienko und B. C. Krasilščikov) 130

Phasenanalyse von Produkten und Zwischenprodukten der metallurgischen Zinkerzeugung (S. G. Trofimova und M. A. Abdeev) 130

Spektrographische Bestimmung kleiner Mengen Antimon und Zinn in Blei (J. Downarowicz und Z. Zagórski; H. Blumenthal; H. C. Harrison und C. C. Ralph) 131

Seite

Spektralanalytische Bestimmung von Eisenbeimengungen in Titanspänen (V. V. Gusarskij und I. A. Kuzovlev; K. A. Moiseeva, K. A. Suchenko, S. I. Mladenceva und A. B. Aksenova) 132
Eisen, Stahl (A. H. Gavrjutina und M. V. Uzljuk; H. Amano; H. Amano) 132
Spektralanalyse der Schlacken von Nichteisenmetallen (N. L. Fiškova und M. M. Rysina) 133
Manometrische Bestimmungsmethode von Calcit und Dolomit im Boden und in Kalkgesteinen (S. I. M. Skinner, R. L. Halstead und J. E. Brydon; S. I. M. Skinner und R. L. Halstead) 134
Spektrographische Bestimmung von Germanium in Zinkerzen und in Produkten ihrer metallurgischen Aufarbeitung (S. Witkowska; M. Slavin) 134
Quantitative Spektralanalyse von Bauxit (V. Kriváň und M. Matherny; M. Pieruccini und L. Barbati-Silva) 135
Einfache Bestimmung von Uran in Graphit (R. N. Rogers; G. F. Smith) . . . 136
Rasche photometrische Bestimmung von Fluorid in Silicatmineralien (N. Shimoda und N. Kuriyama) 136
Bestimmung von Chlor in Silicaten (L. C. Peck und E. J. Tomasi) 136
Wasserbestimmung in Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien nach Karl Fischer (E. Heinerth) 137
Colorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen in starken Alkalien (F. Trusell und H. Diehl; E. H. Huntress und H. C. Walter) 137
Phosphorbestimmung in Düngemitteln (C. H. Perrin; C. W. Gehrke und F. J. Johnson; J. A. Brabson und W. D. Wilhide; J. A. Brabson, R. L. Dunn, E. A. Epps jr., W. M. Hoffman und K. D. Jacob) 138
Bestimmung von Cadmium in zinkreichem Material durch Ionenaustausch (S. Kallmann, H. Oberthin und R. Liu) 140
Bestimmung von Platin, Schwefel und Chlor in Crack-Katalysatoren (A. L. Conrad und J. K. Evans) 141
Bestimmung sehr kleiner Mengen Schwefel in Urantrioxyd, Natriumzirkonylfluorid und Flußsäure (R. P. Larsen, L. E. Ross und N. M. Ingber; H. C. Helwig und C. L. Gordon; P. W. West und G. C. Gaeke; D. B. Hagerman und R. A. Faust) 141
Vollständige Spektralanalyse von feuerfestem keramischem Material (N. V. Semkina und A. B. Šaevič) 142
Bestimmung kleiner Chloridgehalte in Gläsern (J. Jenemann und G. Zimmermann) 142
Freie Fluorwasserstoffsäure in flußsäurehaltigen Niob- und Tantallösungen (W. J. Allan und A. R. Gahler) 143
Bestimmung von organischen Säuren in chromsäurehaltigen Lösungen (H. H. Barber jr. und W. H. Clingman jr.; W. A. Bulen, J. E. Varner und R. C. Burrell) 143
Bestimmung von Siliciumfluorwasserstoffsäure in handelsüblicher Fluorwasserstoffsäure (P. R. Graff und F. J. Langmyhr) 144
Komplexometrische Nickel- und Magnesiumbestimmung in elektrolytischen Nickelbädern (I. M. Jurist und P. G. Šachova) 144
Eisen und Mangan in Pflanzen und Böden (J. E. Allan) 145
Quantitative Analyse von Zuckern durch Ionenaustauschchromatographie unter Zusatz von Boraten in Pflanzenextrakten (J. X. Khym und L. P. Zill; K. Mori und M. Nakamura; M. Nakamura und K. Mori) 145
Bestimmung von Öl in Kokskohle (E. Friehmelt und F. Steinbrecher; G. Bracht) 145

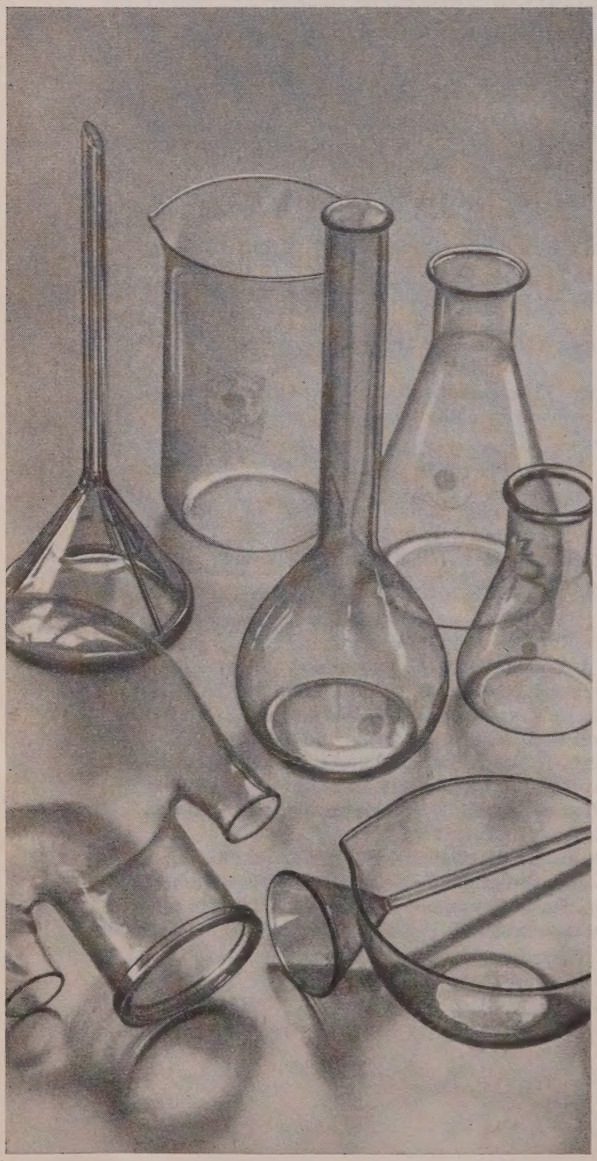
Seite
Gaschromatographische Bestimmung von gelösten Gasen, besonders von Sauerstoff und Stickstoff, in Petroleumfraktionen (J. A. Petrocelli und D. H. Lichtenfels) 146
Isolierung von Adamantan (B. J. Mair, M. Shamaiengar, N. C. Krouskop und F. D. Rossini) 146
Gruppenanalyse der Asphalte (O. Geschwind) 146
Direkte photometrische Titration von Wasser in Essigsäure (S. Bruckenstein) 147
Titration von Gelatine (St. Kiciak) 147
Bestimmung geringer Wassergehalte in Pyridinbasen (F. Oehme) 147
Bestimmung von Zinkoxyd in vulkanisiertem Gummi (S. H. Laning, M. P. Wagner und J. W. Sellers) 148
Übersicht über physikalische Methoden in der Kunststoffprüfung (A. J. Staverman und I. J. Heijboer) 148
Quantitative papierchromatographische Untersuchung von handelsüblichem 4,4-Isopropylidendiphenol (W. M. Anderson, G. B. Carter und A. J. Landua) 148
Schnellmethode zur Bestimmung von ionisierbaren Endgruppen in Hochpolymeren (S. R. Palit) 149
Identifizierung von Nylon und verwandten Produkten (J. Haslam und J. Udris) 149
Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Nylon-Schmelzpulver (N. K. J. Symons und E. C. McKannan) 150
IR-spektroskopische Bestimmung von cis- und trans-1,4-Isoprenen in Polyisoprenen (P. J. Corish) 150
Qualitative Untersuchung der Flammschutzmittel Tris(1-aziridinyl)-phosphoniumoxyd und Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (T. D. Miles und A. C. Delasanta) 150
Trennung von waschaktiven Substanzen durch Ionenaustausch (R. Wickbold) 151
Papierchromatographische Trennung der Bestandteile des mit Jod-131 markierten Bengal-Rot (F. W. Lima und R. R. Pieroni) 152
Bestimmung von Borsäure in färbenden Haarspülmitteln (G. T. Walker) . . . 152
Bestimmung der Lipoidfraktionen des Tabaks (D. N. Hellier) 152

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Alkaloide (R. J. Abernethy, J. Villaudy und E. Thompson; J.-A. Gautier, J. Renault und J. Rabiant; S. C. Pan und G. H. Wagman; H. Witkowski; H. Witkowski; A. Lewandowski und H. Witkowski; J. Delga, C. Pallaget und J. Cariou; G. B. Marini-Bettolo und S. A. Coch-Frugoni; W. Bottomley und P. I. Mortimer; G. Thomas und P. Roland; A. Berggren und M. Nordberg; J. Levine und J. E. Roe; L. R. Brady und V. E. Tyler jr.; H. Thies und F. W. Reuther; J. Ochyńska und L. Krówczyński; H. Gertig; S. Wolf) 152
Mikrochemische Nachweisreaktionen für Alkaloide, Barbiturate, Sulfonamide und andere Substanzen auf Grund charakteristischer Kristallbildung (Th. P. A. van der Wegen; Th. P. A. van der Wegen; Th. P. A. van der Wegen; Th. P. A. van der Wegen; Th. P. A. van der Wegen) 158

JENA[ER] GLAS®

Für alle Verwendungsgebiete
in Wissenschaft und Technik



SCHOTT & GEN MAINZ

JENA[ER] GLAS

GERÄTEGLAS 20 ist ein Borosilikatglas, das unter allen Laboratoriumsgläsern die höchste Wasser- und Säurebeständigkeit aufweist und außerdem überlegene Resistenz gegen Angriffe von Laugen zeigt. Deshalb werden Geräte aus GERÄTEGLAS 20 für Präzisions- und Mikroanalysen bevorzugt, bei denen Spurenverunreinigungen zu Nebenreaktionen führen können. Durch gute thermische Wechselbeständigkeit garantiert GERÄTEGLAS 20 große Sicherheit der Gläser bei schnellem Aufheizen und Abkühlen. GERÄTEGLAS 20 zeichnet sich weiterhin durch hohe Kratzfestigkeit aus. Seit 40 Jahren ist GERÄTEGLAS 20 das unübertroffene Universalglas des Chemikers.

DURAN 50 ist ein reines Borosilikatglas und gehört zu den chemisch hochresistenten Gläsern mit den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten. Hohe Säurebeständigkeit und hydrolytische Haltbarkeit zeichnen DURAN 50 aus. Mit Borosilikatgläsern gleichen Typs läßt sich DURAN 50 spannungsfrei verschmelzen. Als extrem „langes" Glas ist DURAN 50 glasbläserisch äußerst leicht zu verarbeiten. Zur Herstellung komplizierter, mechanisch und thermisch hoch belastbarer Laborgeräte und starkwandiger technischer Glasanlagen wird DURAN 50 bevorzugt verwendet. DURAN 50 ist das Universalglas für den Apparatebau.

® international registrierte Schutzmarke

Unsere wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter beraten Sie gern. Druckschriften auf Anfrage

JENA[ER] GLASWERK
SCHOTT & GEN. MAINZ

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der L. Eötvös Universität, Budapest

Über die Hydrolyse und analytische Kontrolle der Salpetersäureester („Nitrokörper")

Von
E. Schulek, K. Burger und M. Fehér

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Die Salpetersäureester einiger Polyalkohole und Polysaccharide sind wichtige Produkte der Sprengstoffindustrie. Auch sind die Salpetersäureester bestimmter Polyalkohole unentbehrliche, oft lebensrettend wirkende Pharmaka. Die quantitative Bestimmung dieser Verbindungen, der sogenannten „Nitrokörper" kann jedoch trotz der in der Literatur beschriebenen zahlreichen Verfahren[3] nicht als eine zufriedenstellend gelöste Frage betrachtet werden. Nach den Literaturangaben bilden sich bei der alkalischen Hydrolyse der genannten Stoffe die verschiedensten Abbauprodukte, wie Nitrat, Nitrit, Ammoniak, Cyanid, Formiat, Acetate, verschiedene Aldehyde usw. Einige Autoren stellten fest, daß Nitrat und Nitrit unter den Hydrolyseprodukten in einem genau bestimmten Verhältnis vorliegen.

Um Klarheit über die Bestimmungsmöglichkeiten zu erhalten, untersuchten wir die Hydrolyse einiger „Nitrokörper", namentlich die des Glycerintrinitrats, Pentaerythrittetranitrats (Pentrit) sowie der Nitrocellulose und Nitrostärke. Das primäre Ziel unserer Untersuchungen war die Bestimmung der gebildeten stickstoffhaltigen Komponenten, deren Mengenverhältnisse zueinander zur Charakterisierung der einzelnen Nitrokörper dienen sollten. Nach den Ergebnissen unserer Versuche verteilt sich der Stickstoffgehalt dieser Verbindungen im Hydrolysat auf Ammoniak, Cyanid, Nitrit und Nitrat. Es wurden daher zunächst entsprechende Verfahren zur Bestimmung dieser vier Komponenten nebeneinander ausgearbeitet[2].

Die untersuchten Stoffe wurden nach folgendem Verfahren hydrolysiert: Wir lösten die etwa 0,05 g betragende Menge der eingewogenen Substanz in 28 ml 96%igem Äthanol und versetzten die Lösung mit 2 ml 20%iger wäßriger Natronlauge. Das ungefähr 1,5% NaOH enthaltende Reaktionsgemisch wurde nun in einem Schliffkolben[2] unter dem Rückflußkühler 1 Std hindurch in mäßigem Sieden gehalten. Zur Bindung des freiwerdenden Ammoniaks wurde in der oberen kelchförmig erweiterten Öffnung des Kühlers zwischen 2 trockenen Watteschichten ein mit normaler Salzsäure durchtränkter Wattebausch untergebracht. Das im Laufe der Hydrolyse gebildete Ammoniak entweicht aus der stark alkalischen Flüssigkeit und wird von der säurehaltigen Watte abgefangen. Nach Beendigung der Hydrolyse

Tabelle 1. *Untersuchung der Hydrolyse von Pentaerythrittetranitrat*

Nr.	Lösungsmittel	Normalität der Lauge	Im Hydrolysat						Verhältnis Nitrat / Nitrit	Bemerkung
			Ammoniak-Stickstoff %	Cyanid-Stickstoff %	Nitrit-Stickstoff %		Nitrat-Stickstoff %		Gesamtstickstoff %		
					einzeln	Durchschnitt	einzeln	Durchschnitt			
1	Alkohol	0,1	0,48	0	7,32 7,38	7,35	9,33 9,41	9,37	17,20	1 : 0,78	—
2	Alkohol	1,0	0,50	0	7,26 7,34	7,30	8,93 8,88	8,90	16,70	1 : 0,82	—
3	Alkohol	0,1	0,48	0	10,95 11,25	11,10	5,44 5,60	5,52	17,10	1 : 2,0	in Gegenw. v. reduzierend wirkender Granulatmasse
4	Aceton	0,1	0,27	0	6,11 6,15	6,13	10,56 10,62	10,59	16,99	1 : 0,58	—

wird der Kolben entfernt und die Watte im oberen Ende des Kühlers mit ca. 15 ml Wasser ausgewaschen, dem vorher einige Tropfen 1 n Salzsäure zugesetzt worden waren. Aus der so erhaltenen Lösung wurde das Ammoniak — nach entsprechender Einstellung des p_H-Wertes — abdestilliert und nach der üblichen Methode bestimmt[1]. Der Kolben mit dem Hydrolysat wurde nun an den Schliff des Destillationsapparates angeschlossen und die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. In die rückständige Lösung wurden etwa 3 g Borsäure eingetragen und der p_H-Wert der Lösung so auf den zur Destillation des Cyanids notwendigen Wert von 7—8 eingestellt (der p_H-Wert kann mit einem entsprechenden Indicatorpapier kontrolliert werden). Die nach Abdestillieren des Cyanids zurückbleibende Lösung wird in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt, Nitrat und Nitrit werden dann in aliquoten Teilen dieser Stammlösung bestimmt.

Bei der Untersuchung des als Modellsubstanz verwendeten Glycerintrinitrats konnten wir feststellen, daß das Verhältnis der gebildeten Hydrolyseprodukte durch die Art des Lösungsmittels, die Laugekonzentration sowie durch die Gegenwart einiger Begleitstoffe und reduzierender Verbindungen weitgehend beeinflußt wird. Wir verwendeten als Lösungsmittel zu unseren Untersuchungen 96%iges, über Lauge frisch destilliertes Äthanol, mit Rücksicht darauf, daß sich Aceton während der Lagerung zusehends zersetzt. Wenn die gleiche Substanz in verschiedenen Acetonproben gelöst wurde, zeigten die Meßergebnisse beträchtliche Streuungen. Bei Hydrolysierung

in Gegenwart sehr geringer Glykosemengen (etwa 0,1%) zeigte das Verhältnis Nitrat zu Nitrit in den Hydrolyseprodukten keine Änderung, die gleiche Menge Ascorbinsäure bewirkte jedoch eine etwa 6%ige Erhöhung der Nitritmenge und verschob damit auch das Verhältnis der beiden Radikale. Ähnliche Erfahrungen machten wir auch bei der Hydrolyse des Pentaerythrittetranitrat-(Nitropenta)-Granulats, das außer dem Wirkstoff auch bedeutende Mengen reduzierend wirkender Vehikel (Stärke, Zucker usw.) enthält, die zur Tablettierung notwendig sind (siehe Tab. 1). Im Falle einer Hydrolyse in 0,1 n Lauge liegen im Hydrolysat des als Modellverbindung gewählten Trinitroglycerins alle vier stickstoffhaltigen Produkte vor. Bei Erhöhung der Laugekonzentration auf das Zehnfache zeigten die Mengen des gebildeten Nitrats und Nitrits keine wesentliche Änderung, das Cyanid verschwand jedoch aus dem Hydrolysat, und die Menge des gebildeten Ammoniaks stieg auf etwa das Doppelte an.

Aus alledem folgt, daß die Hydrolyse unbedingt unter vollkommen identischen Bedingungen (Lösungsmittel, Laugekonzentration usw.) und unter Fernhaltung reduzierender Stoffe durchgeführt werden muß, um reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten. Bei Änderung der Bedingungen ändern sich die Konzentrationen und damit auch die Mengenverhältnisse der gebildeten Produkte zueinander, ihre Summe — der Gesamtstickstoffgehalt — bleibt jedoch innerhalb der bei der Bestimmung der vier Komponenten erreichbaren Fehlergrenzen konstant.

Im Laufe unserer weiteren Untersuchungen führten wir die Hydrolyse der einzelnen „Nitrokörper" unter identischen Bedingungen durch und stellten das für die betreffende Substanz charakteristische Verhältnis von Nitrat zu Nitrit fest (siehe Tab. 2). Besonders bezeichnend ist dieses Verhältnis für Pentaerythrittetranitrat, in dessen Hydrolysat der Nitratanteil gegenüber dem Nitrit überwiegt. Kennzeichnend ist auch, daß bei der Hydrolyse von Pentaerythrittetranitrat — im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Nitrokörpern — kein Cyanid gebildet wird. Als Ursache dieser Erscheinungen nehmen wir an, daß der organische Teil der Verbindung, das Pentaerythrit, weniger stark reduzierend wirkt als die vicinalen Polyalkohole bei den anderen Verbindungen. Das Pentaerythrit enthält ja keine vicinalen Hydroxylgruppen und kann so das Nitrat nur in geringem Maße zu Nitrit bzw. zu Stickstoffverbindungen mit noch niedrigerer Oxydationszahl reduzieren. Die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch bekräftigt, daß die Nitritmenge im Hydrolysat in Gegenwart organischer reduzierender Stoffe stark ansteigt (siehe Tab. 1).

Besonders bedeutend sind die Unterschiede im Nitrat-Nitritverhältnis der Hydrolysate der Nitrocellulose* und der Nitrostärke (Nitrocellulose: 1 : 1,47; Nitrostärke: 1 : 2,15). Diese Unterschiede lassen sich auf Grund

* Da in Alkohol unlöslich, wurde die Nitrocellulose in Aceton-Lösung hydrolysiert.

Tabelle 2

Verbindung	Im Hydrolysat							Gesamtst-stickstoff-gehalt d. Substanz* %	Verhältnis Nitrat / Nitrit
	Ammoniak-Stickstoff %	Cyanid-Stickstoff %	Nitrit-Stickstoff % einzeln	Nitrit-Stickstoff % Durchschnitt	Nitrat-Stickstoff % einzeln	Nitrat-Stickstoff % Durchschnitt	Gesamt-Stickstoff %		
Pentaerythrittetranitrat I	0,48	0	7,32 7,38	7,35	9,33 9,41	9,37	17,20	17,05	1 : 0,78
Pentaerythrittetranitrat II	0,67	0	7,09 7,04	7,07	8,67 8,73	8,70	16,44	—	1 : 0,81
Pentaerythrittetranitrat III	0,50	0	7,32 7,27	7,30	9,28 9,18	9,23	17,03	17,12	1 : 0,79
Pentaerythrittetranitrat IV	0,50	0	7,26 7,34	7,30	8,93 8,88	8,91	16,71	—	1 : 0,82
Glycerintrinitrat I	0,34	0,21	12,18 12,27	12,23	5,69 5,73	5,71	18,49	18,53	1 : 2,14
Glycerintrinitrat II	0,32	0,16	11,53 11,59	11,56	5,40 5,45	5,43	17,47	—	1 : 2,13
„Nitrostärke“	0	0,55	8,56 8,51	8,54	3,85 3,92	3,89	12,98	—	1 : 2,20
	0	0,48	8,32 8,37	8,35	3,93 4,01	3,97	12,80	—	1 : 2,10
„Nitrocellulose**“	0,19	0,32	6,90 6,86	6,88	4,71 4,78	4,75	12,14	12,08	1 : 1,45
	0,25	0,03	7,06 7,12	7,09	4,78 4,82	4,80	12,17	12,08	1 : 1,48

* Im Hydrolysat nach Dewarda-Reduktion als Ammoniak bestimmt. — ** In Aceton hydrolysiert.

der abweichenden strukturellen und physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen erklären. Beim Nitrieren der Cellulose erleidet die Struktur des Moleküls keine wesentlichen Veränderungen und keinen Abbau. Der Polymerisationsgrad der Cellulose und Nitrocellulose ist nahezu der gleiche. Es darf daher angenommen werden, daß auch die reduzierenden Zersetzungsprodukte bei der Hydrolyse in geringeren Mengen gebildet werden als dies beim weniger stabilen Molekül der Nitrostärke der Fall ist. Die Verbindung wird nämlich beim Nitrieren unter der Einwirkung der Säure teilweise abgebaut, die Nitrostärke besteht also aus kleineren Molekülen als die ursprüngliche Stärke und man kann annehmen, daß bei der Hydrolyse ein weiterer Abbau erfolgt, der mit der Bildung größerer Mengen reduzierender Stoffe verbunden ist.

Auf Grund der Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen kann also die Bildung von Stickstoff in niedrigem Oxydationszustand (Nitrit, Ammoniak, Cyanid) mit der reduzierenden Wirkung des bei der Hydrolyse freiwerdenden organischen Molekül teils erklärt werden. Das Cyanid entsteht als Zwischenprodukt der Ammoniakbildung.

In besonderen Experimenten untersuchten wir auch die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Trinitroglycerin und Tetranitropentaerythrit, die als Heilmittel verwendet werden. Bekanntlich verdanken beide Stoffe ihre Wirkung dem Nitritgehalt, der beim Abbau im Organismus frei wird. Nitroglycerin wird zur Herbeiführung eines prompten, jedoch bald abklingenden Effekts verwendet, während Pentaerythrittetranitrat (Pentrit) seine Wirkung langsamer entfaltet, jedoch nachhaltiger, retardierter wirkt.

Wir vermuteten, daß der Unterschied zwischen den therapeutischen Effekten der beiden Stoffe mit der Geschwindigkeit ihrer Hydrolyse, d. h. mit der Geschwindigkeit der Nitritbildung im Zusammenhang steht. Tatsächlich zeigen die Ergebnisse unserer Messungen, daß sich aus Nitroglycerin unter identischen Bedingungen während der gleichen Hydrolysedauer dreimal so viel Nitrit bildet als aus der äquivalenten Menge Pentrit. Die langsamere Hydrolyse des Pentrits läßt sich wohl mit dem schwerer zersetzlichen, stabileren strukturellen Aufbau des Moleküls erklären. Der pharmakologische Unterschied zwischen den Wirkungen der beiden Präparate ist auch auf Grund des höheren Nitritgehalts des Nitroglycerinhydrolysats erklärlich (Nitrat-Nitrit-Verhältnis beim Nitroglycerin: 1 : 2,13; beim Pentrit: 1 : 0,80).

Nach den Ergebnissen dieser Versuche kann die Analyse der Nitrokörper durchgeführt werden, indem man die Produkte quantitativ bestimmt, die im Laufe einer unter identischen Bedingungen durchgeführten alkalischen Hydrolyse entstehen. Die Produkte sind Ammoniak, Cyanid, Nitrat und Nitrit. Das Verhältnis der Hydrolyseprodukte zueinander ist für die einzelnen Verbindungen kennzeichnend.

Um die verschiedenen Phasen der Hydrolyse auch nur halbquantitativ erklären und die sich während der Hydrolyse abspielenden chemischen Prozesse aufdecken zu können, sind jedoch noch zahlreiche Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmten mit Hilfe ihres bereits früher veröffentlichten Verfahrens den Ammoniak-, Cyanid-, Nitrit- und Nitratgehalt der unter identischen Bedingungen hergestellten alkalischen Hydrolysate einiger Salpetersäureester (Glycerintrinitrat, Pentaerythrittetranitrat, „Nitrostärke" und „Nitrocellulose") und berechneten das wechselseitige Verhältnis des Nitrat- und Nitrit-Stickstoffs in diesen Hydrolysaten. Im Mittel betrug das Verhältnis beim Pentaerythrittetranitrat 1 : 0,83, beim Glycerintrinitrat und bei der Nitrostärke 1 : 2,14 und bei der Nitrocellulose 1 : 1,46. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten „Nitrokörpern" konnte im Hydrolysat des Pentaerythrittetranitrates kein Cyanid nachgewiesen werden. Die Analyseergebnisse sind zur Charakterisierung der „Nitrokörper" geeignet.

Literatur

[1] Schulek, E., K. Burger u. M. Fehér: diese Z. **167**, 28 (1959). — [2] Schulek, E., K. Burger u. M. Fehér: diese Z. **167**, 423 (1959). — [3] Schulek, E., u. B. Kerényi: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **73**, 241 (1932).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII., Muzeum-körút 4/b (Ungarn)

Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore, India

Cerimetry in Nonaqueous Media

By

G. Prabhakar Rao and A. R. Vasudeva Murthy

(Received June 20, 1960)

Titrations in nonaqueous media have been so far mostly confined to neutralisation reactions. This versatile technique has not been applied extensively as an analytical tool to study the oxidation reduction reactions. There is very little information in literature covering this field[8,9]. Preliminary experiments carried out by the present authors indicated that a solution of a ceric salt in acetonitrile could oxidize quantitatively a solution of xanthate in the same solvent. An analytical method could be developed on the basis of this observation which is described in this short communication.

Standard Ceric Solution. A deci-normal solution (or of any other suitable strength) of ceric ammonium nitrate was prepared by dissolving the appropriate quantity of pure salt in acetonitrile and making up the solution in a standard volumetric flask. The solution is coloured orange red. It is stored in coloured glass stoppered bottles and kept in a dry chamber. The strength of such a solution can be checked by the following method: An aliquot of ceric ammonium nitrate in acetonitrile solution was run down into acidified potassium iodide solution and the liberated iodine was titrated with standard thiosulphate using starch as indicator towards the end point of the titration. The strength of the standard ceric solution obtained by this method was found to be 0.04950 N. This procedure was found to be satisfactory. It was reported[4] that the presence of cerous salt would catalyse the oxidation of hydroiodic acid by the dissolved oxygen in aqueous solution. So it is preferable to avoid such errors by removing the dissolved air by bubbling nitrogen to expel the dissolved oxygen.

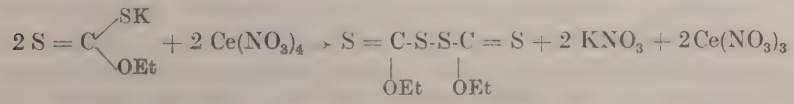
Standard Xanthate Solution. A pure sample of potassium ethyl xanthate was prepared by the standard method described in literature[3] by digesting a known amount of carbon disulphide in freshly prepared alcoholic potash. The purity of the sample was checked up by iodine[1,6] and chloramine-T[7] methods. A known amount of xanthate (5—25 mg) was dissolved in acetonitrile (10—15 ml) and used for titration with ceric solution.

Titration Procedure. The standard ceric solution was run down from a micro burette duly protected from atmospheric moisture by drierite guard tubes. The titrant was taken in a suitable conical flask into which the oxidant was added. During the titration the orange yellow colour of the ceric salt disappeared instantaneously and a white precipitate separated out and settled down at the bottom. This precipitate on analysis was found to be cerous salt. At the end point the solution attained a light yellow colour of ceric solution and the end point was quite sharp. There was no difficulty in locating the end point. The results of a few representative experiments are given below:

Table 1

No.	Moles of xanthate taken $\cdot 10^{-5}$	Moles of ceric ammonium nitrate consumed $\cdot 10^{-5}$	Error %
1	25.84	25.64	−0.77
2	51.69	52.50	1.5
3	77.56	78.14	0.7
4	103.4	103.8	0.4

It can be seen from the results that for every one mole of xanthate used one mole of ceric salt was consumed. The probable product of the oxidation is dixanthogen and the reaction may be represented as follows:



$$2\,S=C\begin{matrix}SK\\OEt\end{matrix}+2\,Ce(NO_3)_4 \rightarrow S=C\text{-}S\text{-}S\text{-}C=S+2\,KNO_3+2Ce(NO_3)_3$$

The dixanthogen produced in this reaction was not oxidized further. This was confirmed by a separate experiment where in a known amount of dixanthogen (prepared according to the method of Desains[2] was taken

in acetonitrile. Such a solution did not consume any oxidant. Thus quantitative estimation of xanthate could be done by this method at comparatively low concentrations within an accuracy of $\pm$ 1.5%.

However, it has to be pointed out that if the xanthate taken is in larger quantities the precipitate separated will be larger in quantity and also the dixanthogen produced will be in larger concentration and mask the end point and the end point appears at an earlier stage than the theoretically required amount for complete titration. For instance the following values were obtained when larger amounts of xanthate were taken for estimation.

Table 2

Moles of xanthate taken $\cdot 10^{-6}$	Moles of xanthate found $\cdot 10^{-6}$
354.6	336.6
517.8	481.2
615.3	564.3

Therefore larger concentrations are to be avoided.

Among the ceric salts tried ceric ammonium nitrate was found to be the best solute in acetonitrile. The strength of the ceric solution in this solvent was observed to be quite stable even for several days. For example the titre value against standard thiosulphate of a typical standard solution remained same within the limits of experimental error as indicated by the following data.

Table 3

Days	0	1	2	3	4	15
Titre value against thiosulphate	5.13	5.13	5.13	5.10	5.10	5.10

Ceric ammonium nitrate in acetonitrile is superior to other ceric solutions in nonaqueous media described in literature. O. N. Hinsvark and K. G. Stone[5] have used ceric ammonium nitrate in acetic acid for titration of oxalic acid and found that the solution is not stable even for 24 hrs. Moreover the preparation of the reagent is difficult as the salt is not easily soluble in the medium prescribed.

In the case of the reagent described in the present investigation it is free from any of these limitations and is decidedly more suited for a general oxidation reaction. Other physico chemical methods of studying these reactions with various types of reducing agents in nonaqueous media are in progress.

The authors wish to express their grateful thanks to Prof. M. R. A. Rao for his keen interest in the work.

References

[1] Delachanal, B., and A. Mermet: Ann. Chim. Phys. **12**, 108 (1877). — [2] Desains: cf. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vol. III, p. 214. — [3] Foster, L. S.: Dept. of Mining and Metallurgy Res. Tech. Paper No. 2 ppn. of Xanthates and Thiocarbonates (1927). (cited from Gaudin's Text Book on Flotation, p. 224). — [4] Furman, N. H., and J. H. Wallace: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1283 (1931). — [5] Hinsvark, O. N., and K. G. Stone: Analyt. Chemistry **28**, 334 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 313 (1956). [6] Matuszak, M. P.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 98 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **96**, 459 (1934). — [7] Murthy, A. R. Vasudeva and V. R. Satyanarayana Rao: Talanta 1960 (under publication). - [8] Tomíček, O., and A. Heyrovský: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 997 (1950). — [9] Tomíček, O., and J. Valcha: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 113 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 215 (1952/53).

Dr. A. R. Vasudeva Murthy, D. Sc., Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule für Veterinärwissenschaften, Budapest

Bestimmung von Alkalicarbonat neben Alkalihydroxyd

Von

L. Szekeres und **E. Bakács-Polgár**

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

In einer früheren Mitteilung[1,3] haben wir ein Verfahren zur Bestimmung von Alkalihydroxyd neben Alkalicarbonat beschrieben, das ebenso wie eine in den letzten Jahren mitgeteilte weitere Methode[2] nur dann eine zuverlässige Analyse durchzuführen gestattet, wenn die zu prüfende Lösung eine im Verhältnis zur Konzentration der Carbonationen hohe Hydroxylionenkonzentration besitzt.

Unser im folgenden beschriebenes Verfahren bietet demgegenüber den Vorteil, daß es bei allen willkürlich gewählten Molkonzentrationen der Hydroxyl- und Carbonationen genügend genaue Resultate liefert.

Wie üblich sind 2 Titrationen durchzuführen:

1. Der Gesamtalkaligehalt wird auf bekannte Weise acidimetrisch in Gegenwart von Methylorange als Indicator ermittelt.

2. Zur Bestimmung der Carbonationen wird der zu prüfenden Lösung eine gemessene überschüssige Menge einer Strontiumnitratlösung bekannter Konzentration zugefügt. Das Strontiumcarbonat fällt nach kurzer Zeit kristallin aus. Der in Lösung verbliebene Teil des Strontiums wird nach Zugabe von Äthanol mit ÄDTA-Maßlösung in Gegenwart von Methylthymolblau als Indicator titriert. Man kann die Bestimmung auch mit einer Bariumnitratlösung durchführen, doch ist der Indicator-Umschlag bei Anwendung von Strontiumnitrat besser sichtbar.

Der Strontiumcarbonatniederschlag beeinträchtigt die Titration in dem wäßrig-äthanolischen Medium nicht. Methylthymolblau hat sich als Indicator bewährt, doch können grundsätzlich auch andere Metallindicatoren angewandt werden.

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, liefert das Titrationsverfahren unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration befriedigende Werte.

Die Versuche wurden mit 0,1 n Natriumhydroxyd- und 0,1 m Natriumcarbonatlösungen ausgeführt. Zu jeder Probe wurde ein Blindwert ermittelt, um den durch einen Carbonatgehalt der Natriumhydroxydlösung hervorgerufenen Fehler auszuschalten.

Tabelle

Angewandte Menge an		Verbrauch an 0,1 m ÄDTA-Maßlösung für den $Sr(NO_3)_2$-Überschuß		Verbrauch an 0,1 m $Sr(NO_3)_2$-Lösung zur Carbonatfällung, berechnet aus der Differenz A—B		Natrium-Carbonat		Abweichung
0,1 n NaOH-Lösung ml	0,1 m Na_2CO_3-Lösung ml	Blindprobe (ohne Na_2CO_3-Zugabe) A ml	bei Zugabe von Na_2CO_3 B ml		Mittelwert	angewandt g	gefunden g	%
1	10	20,00 20,00 19,98	10,03 10,05 10,03	9,97 9,95 9,95	9,96	0,1052	0,1056	+ 0,38
3	10	19,95 19,97 19,95	9,98 10,00 9,95	9,97 9,97 10,00	9,98	0,1052	0,1058	+ 0,57
5	10	19,90 19,90 19,93	9,90 9,95 9,95	10,00 9,95 9,98	9,98	0,1052	0,1058	+ 0,57
10	10	19,78 19,80 19,80	9,80 9,80 9,78	9,98 10,00 10,02	10,00	0,1052	0,1060	+ 0,76
10	5	19,80 19,78 19,80	14,75 14,80 14,78	5,05 4,98 5,02	5,02	0,0530	0,0532	+ 0,38
10	3	19,78 19,80 19,78	16,75 16,78 16,78	3,03 3,02 3,00	3,02	0,03180	0,0320	+ 0,63

Arbeitsvorschrift

Der Titer der 0,1 m Strontiumnitratlösung wird in Natriumhydroxydmedium mit ÄDTA-Lösung in Anwesenheit von Methylthymolblau als Indicator ermittelt. Methylthymolblau [Natriumsalz des 3,3′-Bis-N,N′-di(carboxymethyl)-aminomethyl-thymolsulfophthaleins] (Hersteller: Chemapol, Prag) wird mit Kaliumnitrat im Verhältnis 1:100 gemischt.

Bestimmung. 1. In einem Teil der zu prüfenden Substanz wird der Gesamtalkaligehalt mit 0,1 n Säure in Anwesenheit von Methylorange als Indicator titriert.

2. Eine etwa 0,05—0,10 g Na_2CO_3 entsprechende Menge der Probe wird in 10—15 ml CO_2-freiem Wasser gelöst, die Lösung wird mit 20 ml 0,1 m Strontiumnitratlösung gemischt, durchgerührt und 10—15 min bedeckt stehen gelassen. Hierauf wird 96%iges Äthanol bis zu einer Endkonzentration von 25—30 Vol-% zugefügt. Nach weiterer Zugabe von etwas Methylthymolblau-Indicator und einem Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum gut wahrnehmbaren Farbumschlag von Ultramarinblau nach Rötlichviolett titriert.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Analyse von Alkalihydroxyd-Alkalicarbonatgemischen vorgeschlagen, bei dem der Gesamtalkaligehalt wie üblich durch Titration mit Säure in Anwesenheit von Methylorange, der Carbonatgehalt aber durch Zugabe eines Überschusses an Strontiumnitratlösung und Rücktitration des in Lösung verbliebenen Strontiumrestes bestimmt wird. Die Rücktitration geschieht mit ÄDTA-Lösung in Anwesenheit von Methylthymolblau als Indicator. Bei Zusatz von 25—30 Vol-% Äthanol zur Lösung beeinträchtigt der vorhandene Strontiumcarbonatniederschlag die Rücktitration nicht.

Das Verfahren liefert unabhängig vom Mengenverhältnis der Hydroxylionen und Carbonationen in der Probe befriedigende Resultate.

Literatur

[1] Bakács-Polgár, E., u. L. Szekeres: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 325 (1957); vgl. diese Z. **163**, 369 (1958). — [2] Domanský, R.: Chem. Listy **49**, 186 (1955); vgl. diese Z. **148**, 195 (1955/56). — [3] Szekeres, L., u. E. Bakács-Polgár: diese Z. **156**, 194 (1957).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy u. 12 (Ungarn)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice und der Analytischen Anstalt der Pädagogischen Hochschule Katowice, Polen

Redoxindicatoren in der indirekten volumetrischen Anionenbestimmung

Bestimmung von Sulfationen mit Blei(II)-nitrat

Von

Zbigniew Gregorowicz* und Franciszek Buhl

(Eingegangen am 21. Juni 1960)

Zur direkten maßanalytischen Sulfationenbestimmung sind komplexometrische Methoden[5] sowie Fällungsmethoden unter Mitwirkung von Adsorptionsindicatoren[1] beschrieben worden. Bei allen diesen

* Gewidmet Herrn Prof. Dr. W. Jakób aus der Jagiellonischen Universität in Kraków.

Methoden wirken Fremdionen sehr störend. Die bisher vorgeschlagenen indirekten Methoden beruhen auf der Rücktitration des zugefügten Überschusses an Barium- oder Blei(II)-ionen mit ÄDTA-Lösung unter Zugabe komplexometrischer Indicatoren. Die Verfahren geben gut übereinstimmende Resultate, die aber nach den vor einiger Zeit erschienenen kritischen Bemerkungen[6] auf zufällige Fehlerkompensation zurückzuführen sind.

Auf Grund der Vorversuche von Z. Gregorowicz[4], der auf die Zweckmäßigkeit indirekter Bestimmungsmethoden für Sulfat, Phosphat, Chromat usw. hingewiesen hat, wird hier eine indirekte Methode zur Sulfationenbestimmung besprochen. Sie beruht auf dem Rücktitrieren der in Übermaß zur Sulfationenlösung zugegebenen Blei(II)-ionenlösung mit Hexacyanoferrat(II)-lösung unter Verwendung von Variaminblau als Redoxindicator. Wir wählten dieses Rücktitrationsverfahren, weil es nach den Versuchen von L. Erdey u. L. Pólos[3] genaue und gut reproduzierbare Werte liefert.

Experimenteller Teil

Reagentien. 0,1 n Natriumsulfatlösung und 0,1 n Blei(II)-nitratlösung wurden durch Einwaage der entsprechenden Salze hergestellt. Die Titer wurden gravimetrisch überprüft.

0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung wurde nach dem Verfahren von Erdey u. Pólos[3] auf die 0,1 n Blei(II)-nitratlösung eingestellt. Cyanoferrat(II)-lösungen von kleineren Konzentrationen wurden durch Verdünnen der 0,1 n Lösung erhalten.

1%ige Variaminblauacetatindicatorlösung: Herstellung vgl.[2].

Die Kaliumcarbonatlösung enthielt 10 mg K_2CO_3 ml.

Pufferlösung p_H 4,6:5,7 ml Eisessig und 13,6 g kristallines Natriumacetat wurden in Wasser gelöst und auf 1 l ergänzt.

Vorversuche. Bei den Vorversuchen wurden 5 ml 0,1 n Natriumsulfatlösung mit 10 ml Pufferlösung versetzt und in der Hitze mit 10 ml 0,1 n Blei(II)-nitratlösung gefällt. Nach Zugabe von 1 Tr. 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 2 Tr. Indicatorlösung erfolgte bei 60° C die Rücktitration mit 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung. Während der Titration wurde die violette Farbe des Indicators immer heller. Schließlich verschwand die Violettfärbung und es blieb nur die schwach strohgelbe Färbung, die von dem Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung herrührte. Die violette Farbe kehrte aber zuerst schnell, dann immer langsamer zurück. Die gelbliche Färbung blieb erst nach wesentlicher (etwa 40%iger) Überschreitung des Äquivalenzpunktes bestehen. Als Fehlerursache vermuteten wir von vornherein die Wechselwirkung zwischen dem nicht ganz unlöslichen Bleisulfatniederschlag und der Hexacyanoferrat(II)-lösung. Der Niederschlag wurde also abfiltriert, mit dest. Wasser durchgewaschen und im Filtrat das Blei bestimmt. Der Endpunkt der Titration war nun deutlich und die Entfärbung des Indicators bleibend. Die Ergebnisse stimmten untereinander überein. Nach Zugabe des abfiltrierten Bleisulfatniederschlages zur austitrierten Lösung kehrte die violette Farbe sofort zurück.

Brauchbare Sulfatwerte konnten demnach erwartet werden, wenn man den Überschuß der Blei(II)-ionen erst nach der Beseitigung des Blei-

sulfatniederschlages bestimmte oder wenn es gelang, die Löslichkeit des Bleisulfatniederschlages so weit herabzusetzen, daß er mit dem zugesetzten Cyanoferrat(II) nicht mehr reagierte. Beide Wege führten zum Ziel. Die zweite Arbeitsweise ist einfacher, daher zu empfehlen.

Bestimmung der Sulfationen nach Abtrennung des Bleisulfatniederschlages

Zu der fast siedenden Natriumsulfatlösung wurden 15,06 ml 0,1 n Bleinitratlösung zugefügt. Nach Abkühlung wurde die Lösung auf einer Jena-Therm 3 G 4 Nutsche in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben abfiltriert und der Niederschlag mit dest. Wasser durchgewaschen. Zum Filtrat wurden 10 ml Pufferlösung, 1 Tr. 0,1n Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 2 Tr. Indicatorlösung zugefügt; nach Erwärmen auf 60° C wurde mit 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung titriert.

Die Ergebnisse der so durchgeführten Bestimmungen waren infolge Löslichkeit des Niederschlages immer etwas zu niedrig. Nach Zugabe von 20% Methanol zur Lösung vor dem Filtrieren und nach dem Durchwaschen des Niederschlages mit 20%iger Methanolwasserlösung stimmten die Ergebnisse mit den tatsächlichen Konzentrationen überein.

Tabelle 1. *Sulfatbestimmung nach Abtrennung des Bleisulfatniederschlages*

Angewandt 0,1 n Na_2SO_4-Lösung ml	Zugefügt 0,1 n $Pb(NO_3)_2$-Lösung ml	Gefunden 0,1 n Na_2SO_4-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung %
1,00	15,06	1,04; 0,99; 1,00; 0,97; 0,96; 0,97	0,99	— 1,0
4,99	15,06	5,00; 5,01; 4,99; 4,97; 5,02; 4,99	5,00	+ 0,2
9,99	15,06	9,99; 9,97; 9,99; 9,97; 9,98; 9,99	9,98	— 0,1

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sind die Ergebnisse reproduzierbar und befriedigend genau.

Bestimmung der Sulfationen ohne Abtrennung des Bleisulfatniederschlages

Wir versuchten, die Wechselwirkung zwischen Bleisulfatniederschlag und Maßlösung durch Zugabe verschiedener organischer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel zu verhindern. Die besten Erfolge wurden mit Methanol erzielt. Bei einer Methanolkonzentration von 75 Vol-% in der Endlösung reagiert Bleisulfat praktisch nicht mit Hexacyanoferrat(II)-ionen.

Das angewandte Methanol erniedrigt den p_H-Wert der Lösung auf p_H 4—5, die Titration kann dann ohne Zusatz der Pufferlösung durchgeführt werden. Das Titrationsende wird bei Anwendung von 2 Tropfen einer 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 2—3 Tropfen der Indicatorlösung scharf erkannt und zwar unabhängig davon, ob man bei 60° C oder 40° C titriert.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Methode wurden Titrationen mit 0,1 n Natriumsulfat- und 0,1 n Bleinitratlösungen durchgeführt. Das Sulfat wurde aus heißer Lösung mit der Bleinitratlösung gefällt, dann wurde Methanol bis zu 75% des Endvolumens zugefügt und die Lösung bei 40° C mit einer 0,05 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung in Gegenwart von 2 Tropfen 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 2 Tropfen Indicatorlösung titriert. Die

Tabelle 2. *Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Sulfatbestimmung*

Vorgelegte Menge 0,1n Na_2SO_4-Lösung ml	Zugefügte Menge 0,1 n $Pb(NO_3)_2$-Lösung ml	Gefundene Menge 0,1 n Na_2SO_4-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung %
2,46	4,16	2,46; 2,46; 2,46; 2,43; 2,46; 2,40; 2,46; 2,46; 2,52; 2,46	2,46	0
4,92	8,32	4,92; 4,92; 4,92; 4,92; 4,92; 4,86; 4,89; 4,92; 4,92; 4,92	4,91	— 0,2
9,84	16,64	9,78; 9,84; 9,84; 9,81; 9,84; 9,84; 9,84; 9,87; 9,84; 9,84	9,83	— 0,1
19,68	33,28	19,68; 19,68; 19,62; 19,56; 19,68; 19,68; 19,68; 19,62; 19,68; 19,68	19,66	— 0,1

Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie lassen die sehr gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit des Bestimmungsverfahrens erkennen.

Es wurden auch Bestimmungen bei Anwendung von 0,02 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösungen durchgeführt. Auch in diesem Falle erhielt man übereinstimmende Resultate, doch war der Titrierendpunkt schwerer festzustellen.

Einfluß fremder Ionen

1. Größere Mengen Natrium-, Ammonium- und Kaliumionen beeinträchtigen die Sulfatbestimmung nach dem beschriebenen Verfahren. Die größten Störungen verursachen die Natriumionen. Schon bei 4fachem Äquivalenzüberschuß im Verhältnis zur Menge der Blei(II)-ionen setzt Natriumion die Schärfe des Endpunktes wesentlich herab. Bei Ammonium ist ein 5facher, bei Kalium ein 6facher Überschuß zulässig. Bei größeren Mengen wird der Endpunkt auch hier sehr unscharf. In der Praxis soll man den Überschuß der Blei(II)-ionen so wählen, daß nicht mehr als 4 g Äquivalente der 1wertigen Ionen auf 1 g Äquivalent der abzutitrierenden Bleiionen vorhanden sind.

2. Mehrwertige Kationen werden vor der Sulfatbestimmung am besten durch Fällung mit Kaliumcarbonat beseitigt, da Kalium die Endbestimmung am wenigsten stört.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden der 0,1 n Natriumsulfatlösung verschiedene Mengen störender Ionen zugefügt, die Lösung wurde auf 20 ml verdünnt und in der Hitze mit kleinem Überschuß an Kaliumcarbonatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit dest. Wasser durchgewaschen, das Filtrat gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit 3 Tr. 0,1 n Salpetersäure schwach angesäuert. Nach Einengen der Lösung auf etwa 10 ml erfolgte die Sulfatbestimmung wie oben angegeben.

Wie aus den in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnissen hervorgeht, verursachen die dem Sulfat etwa gleichen Gewichtsmengen an Fremd-

Tabelle 3. *Bestimmung der Sulfationen nach Entfernung der 2- und 3wertigen Kationen [16,04 ml 0,1 n $Pb(NO_3)_2$-Lösung]*

Salz	Menge des störenden Kations mg	Menge des Sulfations mg		Abweichung	
		Gegeben	Gefunden	mg	%
$Ca(NO_3)_2$	20	24,6	24,3	− 0,3	− 1,2
$Mg(NO_3)_2$	20	24,6	24,4	− 0,2	− 0,7
$Al(NO_3)_3$	20	24,6	24,0	− 0,6	− 2,3
$Fe(NO_3)_3$	20	24,6	24,3	− 0,3	− 1,2
$Ca(NO_3)_2$	100	24,6	26,7	+ 2,1	+ 8,1
$Mg(NO_3)_2$	100	24,6	27,2	+ 2,6	+ 10,4
$Al(NO_3)_3$	100	24,6	27,5	+ 2,9	+ 10,2
$Fe(NO_3)_3$	100	24,6	27,5	+ 2,9	+ 10,2
$Zn(NO_3)_2$	100	24,6	27,9	+ 3,3	+ 13,2

Tabelle 4. *Sulfatbestimmungen neben dem 5fachen Überschuß an Fremdionen*
Die Fremdionen wurden in Form ihrer Nitrate zugesetzt

Fremdion		Menge des Sulfations mg		Abweichung
Art	Menge mg	Gegeben	Gefunden	mg
Ca	12,3	2,4	2,4	0
Mg	12,3	2,4	2,4	0
Zn	12,3	2,4	2,4	0
Fe	12,3	2,4	2,4	0
Al	12,3	2,4	2,4	0
Ca, Al, Mg	6, 4, 2	2,4	2,4	0
Fe^{III}, Al, Ca	7, 4, 1	2,4	2,3	−0,1
Ca, Zn, Al	7, 3, 2	2,4	2,4	0
Mg, Fe^{III}, Zn	7, 3, 2	2,4	2,4	0
Fe^{III}, Zn, Al	6, 4, 2	2,4	2,4	0
Ca, Mg, Fe^{III}	4, 4, 4	2,4	2,4	0

ionen keine wesentlichen Analysenfehler, bei 5fachem Überschuß an Fremdionen sind die Resultate aber unbrauchbar. Um den Fehler zu beseitigen, wurde entsprechend den Angaben auf S. 94 der Bleiionenüberschuß vergrößert. Dies wurde erreicht, indem man die Prüflösung 10fach verdünnte, die Menge Bleinitratlösung aber unverändert ließ.

Tab. 4 zeigt, daß auf diese Art tatsächlich neben 5fachen Überschüssen an Fremdionen (einzeln oder in Gruppen) genaue Sulfatwerte erhalten werden. In die Tabelle sind nur die mit 2,4 mg Sulfation und 12 mg Fremdionen erhaltenen Resultate aufgenommen. Versuche mit 4,9 und 9,8 mg Sulfation (neben 24,6 bzw. 49,2 mg Fremdionen) ergaben ebenfalls genaue Resultate (maximale Abweichung 0,2 mg Sulfat bei Anwendung von 9,8 mg Sulfat).

Arbeitsvorschrift

1. Bestimmung der Sulfationen in Abwesenheit fremder Ionen oder in Anwesenheit kleiner Mengen von Natrium-, Ammonium- und Kaliumionen. Zur Lösung, welche 2—100 mg Sulfationen enthält, wird in der Hitze eine Bleinitratlösung im Überschuß zugefügt. Man läßt etwas abkühlen, versetzt dann mit Methanol bis zu einer Konzentration von 75 Vol-% in der Endlösung, fügt 2 Tr. von 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 2 Tr. Indicatorlösung zu, erwärmt auf etwa 40° C und titriert mit 0,05 n oder 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung.

2. Bestimmung in Gegenwart von 2- und 3wertigen Kationen. Die störenden Kationen werden aus heißer Lösung mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung gefällt. Das Filtrat wird mit 0,1 n Salpetersäure gegen Phenolphthalein in der Hitze neutralisiert und mit 2–3 Tr. derselben Säure leicht angesäuert. Nach Einengen der Lösung auf etwa 10 ml wird nach 1. weiterverfahren.

Tabelle 5. *Bestimmung des Sulfats in verschiedenen Materialien*

Analysierte Substanz		Menge des bestimmten SO_4^{2-} mg		Abweichung	
Art	Menge	Gravimetrisch	Volumetrisch	mg	%
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280 mg	94,1	94,0	— 0,1	— 0,4
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	220 mg	92,6	92,4	— 0,2	— 0,8
Gesättigte Gipslösung	20 ml	34,9	34,7	— 0,2	— 0,8
Wasserleitungswasser	200 ml*	28,6	28,6	0	0
Mineralwasser	50 ml*	50,8	50,8	0	0

* Die Lösungen wurden auf 20 ml eingedampft.

Nach diesem Verfahren wurden Sulfatbestimmungen in Metallsulfaten, gesättigter Gipslösung, im Wasserleitungs- und Mineralwasser durchgeführt. Parallel wurden die Sulfatgehalte gravimetrisch ermittelt. Die Mittelwerte von je 6 Bestimmungen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Wasseranalysen wurden nach Entfernung der Chlorid- und Carbonationen durchgeführt.

Zusammenfassung

Es wurde eine indirekte volumetrische Methode zur Bestimmung der Sulfationen (2—100 mg) durch Fällung mit einer Bleinitratlösung und Abtitrieren der überschüssigen Bleiionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung in 75%igen Methanollösungen gegen den Redoxindicator Variaminblau ausgearbeitet.

Natrium-, Kalium- und Ammoniumionen können ohne zu stören in bis zu 5fachem Überschuß im Verhältnis zu den abtitrierten Bleiionen zugegen sein. Die Ionen der 2- und 3wertigen Metalle werden durch Fällung mit Kaliumcarbonatlösung entfernt. Das Verfahren wurde mit Erfolg zur Sulfatbestimmung in Wässern und Metallsulfaten angewandt.

Wir danken Herrn W. Bieszczad für seine Hilfe bei dieser Arbeit.

Literatur

[1] Belcher, R., u. C. L. Wilson: New Methods in Analytical Chemistry, London 1956. — [2] Erdey, L., u. A. Bodor: diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [3] Erdey, L., u. L. Pólos: diese Z. **153**, 401 (1956). — [4] Gregorowicz, Z.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 299 (1960). — [5] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, Stuttgart 1957. — [6] Stjunkel', T. B., u. J. M. Jakimec: Zavodskaja Laborat. **22**, 653 (1956); vgl. diese Z. **156**, 149 (1957).

Dr.-Ing. Z. Gregorowicz, Gliwice, Konarskiego 13 (Polen)

Department of Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32, India

Thenoyltrifluoroacetone as a Reagent for Cobalt

By

Santosh K. Majumdar* and Anil K. De

(Received June 22, 1960)

The liquid-liquid extraction behaviour of various cations with respect to thenoyltrifluoroacetone or TTA in organic solvents has been studied in this laboratory[2–7]. When this was extended to cobalt(II) it was observed that the cobalt(II)-TTA chelate was sparingly soluble in organic solvents and so it could not be extracted. With alcoholic solution of TTA, an orange crystalline precipitate is obtained from a neutral cobalt(II) solution. The precipitate filters well, can be readily washed but as it does not have a definite composition and starts decomposition at 100°C, it cannot be dried and weighed directly. However, it can be dissolved in dilute acid and from the filtrate cobalt(II) can be estimated as cobalt sulphate, after destruction of organic matter with nitric-perchloric acids. This provides the basis of an indirect method for the determination of cobalt(II) with TTA. In aqueous solution most of the TTA chelates are relatively insoluble but they can be masked by means of suitable masking agents. Thus cobalt(II) can be estimated in presence of silver, mercury(II), strontium, iron(III), chromium(III), thorium and uranium. Thus far no such work has been reported in literature.

* Research Fellow, Council of Scientific and Industrial Research, India.

Reagents and General Procedure

Reagents. Cobalt(II) Sulphate Stock Solution, about 5 mg per ml; 11.1 g of cobalt sulphate hexahydrate were dissolved in 500 ml water. Aliquots were taken and estimated with α-nitroso-β-naphthol[1] and also as cobalt sulphate[8]. The stock solution contained 4.76 mg of cobalt per ml.—TTA (Columbia Organic Chemicals, Columbia, S. Carolina, U.S.A.), 5% solution in absolute alcohol.

Chemicals, unless otherwise mentioned, were all of reagent grade.

General Procedure. An aliquot (5 ml) of the cobalt sulphate solution, containing 4.76 mg of cobalt per ml was made just acidic with dilute acetic acid and mixed with 2 g of ammonium acetate, followed by varying amounts of glacial acetic acid to vary the p_H of the solution. For $p_H > 7$ the glacial acetic acid was omitted and the solution made ammoniacal. 10 ml of 5% alcohol solution of TTA was added in the cold and the mixture stirred well and allowed to stand for about 30 minutes. The orange precipitate was filtered on a glass gooch crucible and washed with cold water. This filtrate was rejected. The precipitate was dissolved in hydrochloric acid (8 M) and washed well with cold water. The filtrate plus washings containing cobalt(II) was evaporated to dryness and then with nitric-perchloric acids to remove any organic matter. The residue was taken up with water and cobalt estimated as the sulphate.

The first filtrate without washings was saved for p_H measurements.

The cobalt(II)-TT Achelate is an orange crystalline compound, melting at 194°—195°C. It can be recrystallised from alcohol. It is also soluble in acetone giving a bright red colour but insoluble in benzene and chloroform and also in ammonia. It decomposes on treatment with sodium hydroxide. It, however, dissolves in fairly strong acids such as hydrochloric, nitric, and sulphuric acids. Analysis of the compound is complicated by the presence of fluorine. Attempts to analyze cobalt and sulphur of the chelate did not give any clue to the composition which seemed to be uncertain. In addition to this, decomposition of the compound from 100°C onwards did not permit direct estimation of cobalt. Again, attempts to estimate cobalt as Co_3O_4 by ignition of the cobalt(II)-TTA precipitate were not successful since always low results were obtained.

Results and Discussion

Effect of p_H. The precipitation behaviour of cobalt(II)-TTA chelate was investigated over the p_H range 3.2—7.8. The point of incipient precipitation is p_H 3.2 whereas the p_H range of 4.0—7.8 is suitable for quantitative precipitation. This wide p_H range is an advantage over the method with α-nitroso-β-naphthol[1] which prescribes precipitation from acidic solution only and this is made use of in the separations of cobalt(II) from various other cations with the help of TTA and masking agents at controlled p_H. The results of p_H study are given in Table 1.

Diverse Ions. The following ions were carried through the procedure: Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, U^{6+}, citrate, tartrate and EDTA. Among the cations silver and mercury do not interfere at all. Copper(II) is complexed with thiosulphate at p_H 6 and the

other cations, with citrate at $p_H \sim 7$ before precipitation with TTA. Under these conditions, copper still interferes whereas strontium, iron(III), chromium(III), thorium, zirconium(IV) and uranium do not show any interference. Nickel and manganese(II) strongly interfere. Of the anions tested, only EDTA interferes rather seriously. The results are shown in Table 2.

Table 1. *Precipitation of Cobalt(II)-TTA Chelate as a Function of p_H. Cobalt(II) = 23.82 mg*

p_H	Cobalt found mg	% Error
3.2	Point of incipient precipitation	
3.7	20.67	− 13.2
4.0	23.94	+ 0.5
4.3	23.61	− 0.9
4.7	23.81	− 0.1
5.8	24.04	+ 0.9
5.9	23.70	− 0.5
6.2	23.85	+ 0.14
7.8	23.95	+ 0.6

It should be noted, however, that all the chelates excepting those of cobalt(II), nickel and manganese are soluble in organic solvents like benzene, xylene etc., so that they can be actually extracted away and thus separated from cobalt, nickel and manganese. But the presence of precipitate in the aqueous phase due to cobalt chelate, for instance, does not present a smooth extraction procedure and hence this idea was not pursued.

Table 2. *Diverse Ions.* Cobalt(II) = 23.82 mg

Foreign ion	Added mg	Added as	Cobalt found mg	% Error
Ag^+	100	$AgNO_3$	24.04	+ 0.9
Cu^{2+}	30	$Cu(CH_3COO)_2$	33.67	+ 40.5[a]
Hg^{2+}	100	$HgCl_2$	23.89	+ 0.3
Ni^{2+}	30	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Heavy precipitate of Ni^{2+} salt[a]	
Mn^{2+}	30	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	Heavy precipitate of Mn^{2+} salt[a]	
Sr^{2+}	35	$Sr(NO_3)_2$	23.95	+ 0.6
Fe^{3+}	30	$Fe(NO_3)_3$	23.65	− 0.7
Cr^{3+}	35	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	24.10	+ 1.1
Th^{4+}	35	$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	24.18	+ 1.5
Zr^{4+}	30	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	24.30	+ 2.2[b]
U^{6+}	35	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	24.10	+ 1.1
Cit^{3-}	100	Citric acid	23.80	− 0.1
$Tart^{4-}$	105	Tartaric acid	23.58	− 1.0
$(EDTA)^{4-}$	100	Disodium salt	9.43	− 60.4[a]

a Serious interference. b Mild interference.

Recommended Procedure. Take an aqueous solution containing about 25 mg cobalt(II) in a beaker (500 ml), neutralize with dilute ammonia and make it just acidic with dilute acetic acid. Dilute to about 200 ml with water and add about 2 g

ammonium acetate followed by 20 ml buffer solution of p_H 6.0 (acetic acid—ammonium acetate). Next add, with stirring, 10 ml of 5% alcoholic solution of TTA. Allow the precipitate to settle, filter on a gooch crucible and wash thoroughly with cold water. Discard the washings. Dissolve the precipitate in hydrochloric acid (8 M), wash well with water and evaporate the filtrate with nitric—perchloric acids to destroy any organic matter. Extract the residue with water and estimate cobalt as cobalt sulphate.

From eight such runs with cobalt = 23.82 mg, an average recovery of 100.2 ± 0.7 per cent was obtained; the standard deviation was ± 0.7%. Thus the results are reproducible to within ± 1%. As little as 1 ppm of cobalt(II) gives distinct precipitate by this method showing thereby that it possesses good sensitivity.

Summary

An indirect method is proposed for the determination of cobalt(II) with 2-thenoyltrifluoroacetone at the milligram level. The orange cobalt-TTA chelate can be quantitatively precipitated over the p_H range 4.0—8.0. It is dissolved in acid and estimated as cobalt sulphate. Cobalt(II) can be estimated in presence of silver, mercury(II), strontium, iron(III), chromium(III), thorium, zirconium, uranium, citrate and tartrate. The method is reproducible to within ± 1 per cent.

References

[1] Flagg, J. F.: Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis, Intersci. Publ., New York 1948, p. 207. — [2] Khopkar, S. M., and A. K. De: Chem. and Ind. **291**, 854 (1959). — [3] Khopkar, S. M., and A. K. De: Z. analyt. Chem. **171**, 241 (1959). — [4] Khopkar, S. M., and A. K. De: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 223 (1960). — [5] Khopkar, S. M., and A. K. De: Analyt. Chemistry **32**, 478 (1960). — [6] Khopkar, S. M., and A. K. De: Analyst **85**, 376 (1960). — [7] Majumdar, S. K., and A. K. De: Analyt. Chemistry (communicated). — [8] Vogel, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, London 1953.

Dr. Anil K. De, M. Sc., D. Phil., Reader in Inorganic Chemistry,
Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

1,2-Dimorpholyl-äthan als Reagens in der quantitativen Analyse

I. Gravimetrische Quecksilberbestimmung

Von

E. Asmus und K. Ohls

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Juni 1960)

1,2-Dimorpholyl-äthan wurde schon vor langer Zeit von Knorr u. Brownsdon[1] im Zuge der Untersuchungen über die Synthese von Morpholinderivaten hergestellt. Die Verfasser wiesen auch darauf hin,

daß die Base mit einigen Alkaloidreagentien charakteristische Niederschläge gibt. WILSON[2] fand später einen einfacheren Weg zur Darstellung des 1,2-Dimorpholyl-äthans. Zur Zeit wird es in Deutschland von den Chemischen Werken Hüls hergestellt*.

In ihrer oben zitierten Arbeit bemerken KNORR u. BROWNSDON, daß „eine Lösung der Base mit Quecksilberchlorid versetzt nach einigen Sekunden hübsche Nädelchen ausfallen läßt" und, daß „mit Kaliumquecksilberjodid ein weißer Niederschlag fällt".

Es lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob umgekehrt 1,2-Dimorpholyl-äthan sich als Reagens zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber eignet.

Meßergebnisse

1,2-Dimorpholyl-äthan (DMÄ) ist eine weiße, kristalline Substanz, die sich aus Äther umkristallisieren läßt und einen Schmelzpunkt von 74—75° C aufweist. Die Base löst sich leicht in Wasser.

Um uns von der Stärke der Base ein Bild machen zu können, haben wir 10 ml einer 0,5 molaren wäßrigen Lösung derselben mit 1 n Salzsäure titriert. Abb. 1 zeigt den Verlauf der Titrationskurve. Aus den p_H-Werten der beiden Wendepunkte bei 5 und 10 ml Salzsäure ergeben sich die beiden Basenkonstanten zu $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ und $K_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$. Man entnimmt der Titrationskurve, ferner daß oberhalb von p_H 6,5 vorwiegend die freie Base vorliegt; unterhalb von p_H 1,5 hat die Base zwei Protonen angelagert und tritt im wesentlichen als ein zweifach positiv geladenes Kation auf.

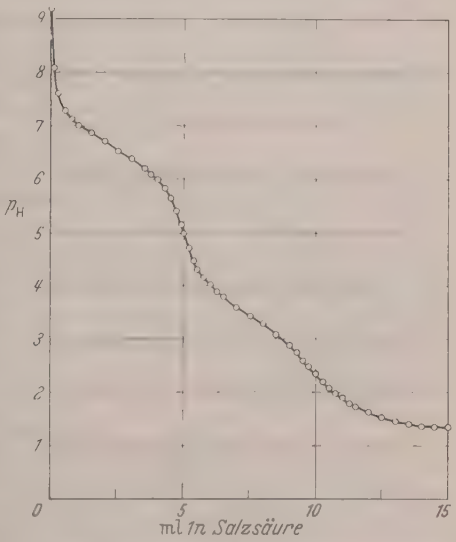


Abb. 1. Titrationskurve des 1,2-Dimorpholyl-äthans

Wenn DMÄ nach KNORR u. BROWNSDON einerseits mit $[HgJ_4]^{2-}$, also als Kation, andererseits mit $HgCl_2$, also als freie Base, reagieren sollte, so war zu erwarten, daß ein Niederschlag der ersten Art im sauren, ein Niederschlag der zweiten Art dagegen im neutralen Medium fallen müßte.

* Wir danken den Chemischen Werken Hüls für die freundliche Überlassung der Base.

Diese Überlegung erwies sich als richtig. Es wurden zwei Reihen von Fällungsversuchen (a und b) so durchgeführt, daß bei zwei verschiedenen p_H-Werten (1,5 und 6,5) zu jeweils 10 ml einer 0,1 m $HgCl_2$- oder $Hg(NO_3)_2$-Lösung in Gegenwart eines sechsfach molaren Überschusses an Kaliumjodid wachsende Mengen einer 0,1 m DMÄ-Lösung hinzugefügt wurden. Das Gesamtvolumen betrug etwa 100 ml. Die ausfallenden Niederschläge wurden abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

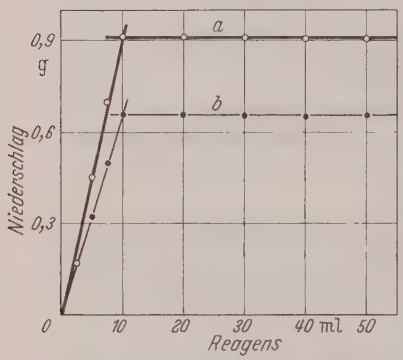


Abb. 2. Die bei Zugabe wachsender Mengen DMÄ zu einer gleichbleibenden Hg-Menge erhaltenen Niederschlagsgewichte der Verbindungen HgDMÄJ I (*a*) und HgDMÄJ II (*b*)

Trägt man die Menge des erhaltenen Niederschlages als Funktion der Reagensmenge auf, so erhält man die in Abb. 2 dargestellten Kurvenzüge. Bei jeweils 10 ml DMÄ-Lösung ist der Höchstwert erreicht, der auch bei weiterer Steigerung der Reagensmenge nicht mehr zunimmt. Es treten also in beiden Fällen Reaktionen ein, die zu Verbindungen führen, welche Hg und DMÄ im molaren Verhältnis 1 : 1 enthalten. Diese müssen aber verschieden zusammengesetzt sein, da die Niederschlagsgewichte nicht die gleichen sind.

Die Untersuchung der Filtrate ergab, daß die im sauren Gebiet entstehende Verbindung (im folgenden mit HgDMÄJ I bezeichnet) je Atom Quecksilber 4 Atome Jod verbraucht hatte, die andere Verbindung (HgDMÄJ II) dagegen nur zwei.

Die Niederschläge enthielten kein Cl. Für Hg, J und N ergaben sich die in Tab. 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1

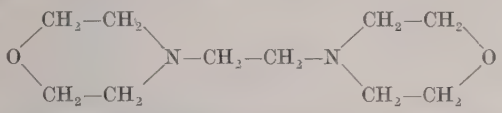
Element	HgDMÄJ I		HgDMÄJ II	
	gefunden %	berechnet %	gefunden %	berechnet %
Hg	21,90	22,03	30,42	30,64
J	55,36	55,75	38,71	38,77
N	2,99	3,08	4,21	4,28

Die theoretisch berechneten Werte ergeben sich für die Verbindung HgDMÄJ I aus der Formel $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot HgJ_2 \cdot 2\,HJ$ und aus der Formel HgDMÄJ II $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot HgJ_2$.

Die beiden Niederschläge fallen schon bei einem geringen Überschuß an DMÄ quantitativ. Nach der Fällung läßt sich im Filtrat mit H_2S kein

Quecksilber mehr nachweisen, trotz des sehr kleinen Löslichkeitsproduktes von HgS.

Die außerordentlich geringe Dissoziation der beiden Verbindungen ist leicht verständlich. Das 1,2-Dimorpholyl-äthan



lagert im sauren Medium an die Stickstoffatome je ein Proton an. Es liegt also als Kation $[DMÄH_2]^{2+}$ vor, welches mit dem $[HgJ_4]^{2-}$-Anion das Salz $[C_{10}H_{20}O_2N_2H_2]\,[HgJ_4]$ bildet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das DMÄ zangenförmig das $[HgJ_4]^{2-}$ umschließt, wie es Abb. 3 anzudeuten versucht. Eine Röntgen-Strukturanalyse müßte natürlich diese Annahme stützen, mit Stuart-Kalotten durchgeführte Versuche zeigten auf jeden Fall, daß das $[HgJ_4]^{2-}$ in den wannenförmigen Zangen des DMÄ ausreichend Platz findet.

Bei der im neutralen Medium fallenden Verbindung werden vermutlich die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome des DMÄ in die Elektronenlücken des Quecksilbers eingreifen. Die Abb. 4 und 5 zeigen Mikroaufnahmen der Niederschläge.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit beider Verbindungen stark zu. Man muß daher darauf achten, daß bei quantitativen Bestimmungen des Quecksilbers die Temperatur der Lösungen die Zimmertemperatur nicht überschreitet. Eine Kühlung ist zu empfehlen, aber nicht erforderlich.

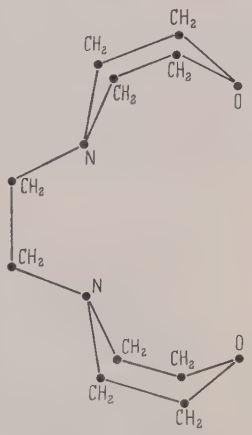


Abb. 3. Vermutliche Zangenform des DMÄ

In den meisten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff sind die beiden Verbindungen praktisch unlöslich. Man kann sie jedoch mit N,N′-Dimethylformamid in Lösung bringen.

HgDMÄJ I ist in der Kälte gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und sehr verdünnte Salpetersäure beständig. Konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure zersetzen den Niederschlag. Verdünnte Laugen wandeln HgDMÄJ I in HgDMÄJ II um. Mit konzentrierten Laugen erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von HgO.

HgDMÄJ II zersetzt sich schon mit verdünnten Säuren zu HgJ_2. Gegen verdünnte Laugen ist die Verbindung beständig, während in konzentrierten Laugen Zersetzung unter Abscheidung von HgO erfolgt.

Abb. 4. Mikrobild der Kristalle der Verbindung $C_{10}H_{20}O_2N_2H_2 \cdot HgJ_4$

Abb. 5. Mikrobild der Kristalle der Verbindung $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot HgJ_2$

In neutraler, einen Überschuß an Bromid enthaltenden Lösung fällt (in Abwesenheit von Jodid) ein weiterer weißer Niederschlag HgDMÄBr,

der Quecksilber und DMÄ, wie Abb. 6 zeigt, ebenfalls im molaren Verhältnis 1 : 1 enthält, sich leicht in Säuren löst und in Laugen unter HgO-Abscheidung zerfällt.

Eine entsprechende Verbindung HgDMÄCl entsteht in Abwesenheit von Jodid und Bromid in Gegenwart eines Überschusses von Chlorid. Eine Analyse beider Niederschläge ergab nachstehende Resultate (Tab. 2).

Die theoretisch berechneten Werte ergeben sich aus den Formeln $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot HgBr_2$ und $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot HgCl_2$.

Die Abb. 7 und 8 zeigen Mikroaufnahmen beider Niederschläge.

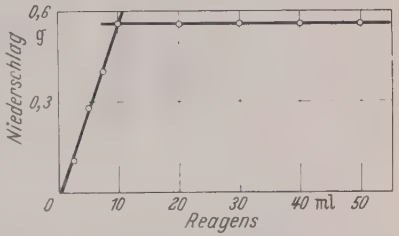


Abb. 6. Die bei Zugabe wachsender Mengen DMÄ zu einer gleichbleibenden Hg-Menge erhaltenen Niederschlagsgewichte der Verbindung HgDMÄBr

Die genannten vier Verbindungen haben keine definierten Schmelzpunkte, weil sie sich noch vor dem Schmelzen zu zersetzen beginnen.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers eignen sich prinzipiell alle genannten vier Verbindungen, doch wird man den beiden

Tabelle 2

Element	HgDMÄBr		HgDMÄCl	
	gefunden %	berechnet %	gefunden %	berechnet %
Hg	35,61	35,78	42,43	42,52
Br	28,33	28,50		
Cl			14,92	15,03
N	4,92	5,00	5,86	5,94

Jodverbindungen den Vorzug geben, da sie sich auch in Gegenwart von Chlorid und Bromid quantitativ bilden.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen über Zusammensetzung und Eigenschaften der Niederschläge wurden nachstehende Vorschriften für die quantitative Bestimmung von Quecksilber entwickelt.

1. Arbeitsvorschrift für eine Hg-Bestimmung über die Verbindung HgDMÄJ I

Zu einer praktisch neutralen Lösung, die ungefähr 200 mg Quecksilber in zweiwertiger Form enthält, gibt man etwa 1 g Kaliumjodid und 20–30 ml 0,5 n Salzsäure. Dann setzt man so viel Wasser hinzu, daß das Lösungsvolumen etwa 300 ml beträgt und fällt mit 20–30 ml einer 0,1 m 1,2-Dimorpholyl-äthanlösung. Der p_H-Wert des Filtrates nach der Fällung darf höchstens 3 sein. Der Niederschlag setzt sich schnell ab. Nach etwa 2 Std wird unter Verwendung einer Glasfilterfritte G 4 filtriert. Man wäscht mit wenig Wasser, zweimal mit je 2 ml 96%igem Alkohol und anschließend mit 2 ml Äther. Nach kurzem Trockensaugen bringt man den

Niederschlag für $^1/_2$ Std in einen Vakuumexsiccator. Stattdessen kann man den Niederschlag auch nach dem Waschen mit Wasser 1 Std im Trockenschrank bei 110° C trocknen. Faktor: 0,2203.

Abb. 7. Mikrobild der Kristalle der Verbindung $C_{10}H_{20}CO_2N_2 \cdot HgBr_2$

Abb. 8. Mikrobild der Kristalle der Verbindung $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot HgCl_2$

Eine nach dieser Vorschrift zum Zwecke der Reproduzierbarkeitsprüfung durchgeführte Reihenuntersuchung zeigt Tab.3. Vorgelegt waren jeweils 200,6 mg Quecksilber.

Die vorgelegte Quecksilbermenge braucht nicht unbedingt etwa 200 mg zu sein. Diese Größenordnung ist zwar die günstigste, man kann

Tabelle 3

Niederschlag mg	Quecksilber gefunden mg	
914,4	201,4	
908,8	200,2	
912,6	201,0	
910,3	200,5	
909,8	200,4	Mittelwert
912,1	200,9	200,7 mg ± 0,08%
906,2	199,6	
911,8	200,9	
913,2	201,2	
910,2	200,5	

Tabelle 4

Hg gegeben mg	Hg gefunden mg
2006,1	1998,0
1003,1	1002,3
401,2	401,1
200,6	200,8
100,3	100,2
40,1	39,5

aber auch bei Verkleinerung des Gesamtvolumens noch unter die in Tab. 4 angegebenen Mengen kommen. Bei Erhöhung der Kaliumjodid- und DMÄ-Menge lassen sich auch größere Quecksilbermengen quantitativ bestimmen. Tab.4 zeigt eine solche Meßreihe.

2. Arbeitsvorschrift für eine Hg-Bestimmung über die Verbindung HgDMÄJ II

Zu einer praktisch neutralen Lösung, die ungefähr 200 mg Quecksilber in zweiwertiger Form enthält, gibt man etwa 1 g Kaliumjodid und 2–5 ml 0,5 n Salzsäure. Dann gibt man so viel Wasser hinzu, daß das Lösungsvolumen etwa 300 ml beträgt und fällt mit 20–30 ml einer 0,1 m 1,2-Dimorpholyl-äthanlösung. Das Filtrat muß nach der Fällung annähernd neutral sein (p_H 6–7). Der Niederschlag setzt sich langsam ab; man läßt ihn am besten über Nacht stehen. Man filtriert unter Verwendung einer Glasfilterfritte G4, wäscht den Niederschlag entweder mit wenig Wasser, zweimal mit je 2 ml 96%igem Alkohol und mit 2 ml Äther und trocknet $^1/_2$ Std im Vakuumexsiccator oder bringt den Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser für 1 Std in den Trockenschrank bei 110° C. Faktor: 0,3064.

Auch nach dieser Vorschrift wurden zur Ermittelung der Schwankungsbreite Reihenuntersuchungen durchgeführt. Vorgelegt waren wiederum 200.6 mg Hg. Als Mittel aus 10 Bestimmungen wurden gefunden 200,4 mg ± 0,15%.

3. Arbeitsvorschrift für eine Hg-Bestimmung über die Verbindung HgDMÄBr

Zur einer praktisch neutralen Lösung, die ungefähr 200 mg Quecksilber in zweiwertiger Form enthält, gibt man etwa 1 g Kaliumbromid und 5–10 ml 0,5 n Salzsäure. Dann füllt man mit Wasser auf etwa 300 ml auf und fällt mit 30–40 ml einer 0,1 m 1,2-Dimorpholyl-äthanlösung. Das Filtrat soll nach der Fällung

annähernd neutral sein (p_H 6—7). Der Niederschlag setzt sich langsam ab; man läßt ihn am besten über Nacht stehen. Man filtriert unter Verwendung einer Glasfilterfritte G4, wäscht mit wenig Wasser, zweimal mit je 2 ml 96%igem Alkohol und 2 ml Äther und trocknet den Niederschlag $^1/_2$ Std im Vakuumexsiccator oder bringt den Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser für 1 Std in den Trockenschrank bei 110° C. Faktor: 0,3578.

Zur Prüfung der Schwankungsbreite wurde auch nach dieser Vorschrift eine Reihe gleichartiger Fällungsversuche unternommen. Vorgelegt waren wiederum 200,6 mg Hg. Gefunden wurden als Mittel aus 10 Bestimmungen 200,5 mg $\pm$ 0,11%.

Man entnimmt den angegebenen Daten, daß alle drei beschriebenen Fällungsverfahren, was die Fehlerbreite anbetrifft, etwa gleichwertig sind. Die Methode 1 ist wegen der Schnelligkeit des Absetzens des Niederschlages die rascheste und wird daher in der Regel den beiden anderen vorzuziehen sein. Ihre Fehlerbreite ist, wie Parallelversuche zeigten, geringer als bei der Bestimmung von Quecksilber mit Pyridin und Ammoniumdichromat; auch die Geruchsbelästigung durch das Pyridin entfällt. Es gibt allerdings auch Fälle, bei denen die Methode 3 vorzuziehen ist, z. B. wenn Quecksilber neben Kupfer und Cadmium zu

Tabelle 5

Fällung erfolgt in Gegenwart von Ionen der in der angegebenen Menge anwesenden Elemente	Im Mittel gefundene Quecksilbermenge nach		
	Methode 1	Methode 2	Methode 3
Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba 10 g	200,7	201,0	200,8
Al, Cr^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, 10 g	201,2	200,9	200,9
Fe^{III}, Sb^{III}, Ti^{IV} 1 g	200,8	Methoden nicht anwendbar!	
As^{III}, Zn, 1 g	200,4	201,5	200,6
Pb^{II} (Weinsäure) 0,1 g	200,6	Methoden nicht anwendbar!	
Cu^{II} 10 g	Methoden nicht anwendbar!		200,7
Cd, 1 g	201,3	Methode nicht anwendbar!	200,8
Mo^{VI}, W^{VI} 1 g	200,9	200,7	200,8

bestimmen ist. Die Methoden 1 und 2 müssen in Gegenwart von Kupfer deswegen versagen, weil schwer lösliches Kupfer(I)-jodid entsteht, welches mit ausfällt. Cadmium bildet bei Überschuß von Jodid im sauren Gebiet mit DMÄ ein Salz, welches der Verbindung HgDMÄJ I entspricht. Da dieses nur aus konzentrierten Lösungen ausfällt, stört Cadmium bei Methode 1 erst in Mengen von 1 g aufwärts. Im neutralen Gebiet fällt ein Niederschlag $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot CdJ_2$, der eine Hg-Bestimmung nach der Methode 2 schon in Gegenwart kleinster Mengen Cadmium unmöglich macht.

Bei Anwendung der Methode 3 stören Kupfer und Cadmium noch in Mengen von 10 g nicht.

Keine Störung bei allen drei Methoden bewirken Alkali- und Erdalkalimetallionen noch in Mengen von 10 g, desgl. Al, Cr, Mn, Co und Ni. As^{III} und Zn stören bei Methode 1 und 3 praktisch bis zu 10 g nicht, bei Methode 2 bis zu 1 g. Molybdat und Wolframat stören bei Methode 1 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure. Antimon stört bis zu 1 g bei Methode 1 nicht, im neutralen Gebiet fallen schwerlösliche Antimonylsalze. Fe^{III} und Ti^{IV} stören ebenfalls bei den ein neutrales Medium verwendenden Methoden 2 und 3. Blei stört stark selbst in Anwesenheit von Weinsäure schon bei Mengen von 1 g, da es mit DMÄ in ähnlicher Weise wie das Quecksilber reagiert. Tab. 5 gibt eine Übersicht über die in Anwesenheit verschiedener Ionen gefundenen Quecksilbermengen bei einer gegebenen Menge von 200,6 mg.

Zusammenfassung

1,2-Dimorpholyl-äthan gibt in Gegenwart von Jodid, Bromid oder Chlorid mit Quecksilber eine Anzahl schwer löslicher Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht werden. Sie eignen sich vorzüglich zur quantitativen gravimetrischen Quecksilberbestimmung auch in Gegenwart mehrerer anderen Elemente.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Knorr, L., u. H. W. Brownsdon: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4472 (1902). — [2] Wilson, A. L.: Ind. Engng. Chem. **27**, 867 (1935).

Prof. Dr. E. Asmus, Lehrgebiet Analytische Chemie, Techn. Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34

Aus dem chemischen Institut der Universität Köln

Zur analytischen Charakteristik des elementaren Schwefels

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 55*

Von

F. Fehér, K. H. Sauer und H. Monien

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Erhitzt man elementaren Schwefel längere Zeit zum Sieden, so scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schwarzer Belag ab. Über die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist bis heute wenig bekannt[1]. Nach R. v. Hasslinger[5] soll die Abscheidung eine mit Schwefeldämpfen flüchtige Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung FeC_3 sein.

* 54. Mitteilung: Fehér, F., S. Eckhard u. K. H. Sauer: diese Z. **168**, 88 (1959).

B. Neumann[6] gibt an, daß Verfärbungen von Schwefel nur dann auftreten, wenn man diesen in Gegenwart von organischen Substanzen oder Metallsulfiden erhitzt. Von E. E. Aynsley u. P. L. Robinson[1] wird beobachtet, daß siedender Schwefel Glas angreift unter Abscheidung eines dünnen schwarzen Films. Nach Ansicht der Autoren besteht die dunkle Schicht aus Silicium, das sich durch Reduktion aus dem Glas bildet. Dagegen führen R. F. Bacon u. R. Fanelli[2] die schwarzen Beläge und Punkte auf das Vorhandensein von bituminösen Verunreinigungen zurück. Die ausgeschiedene dunkle Substanz hält H. v. Wartenberg[8] für Kohlenstoff, der durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen entsteht. Eine direkte chemische Untersuchung der Erhitzungsrückstände wurde zuerst von P. R. Ray, S. R. Das und K. Ghosh[7] durchgeführt. Sie fanden neben Schwefel Siliciumdioxyd, Nickel- und Eisensulfid.

Diese unterschiedlichen Anschauungen über die Zusammensetzung der schwarzen Abscheidungen veranlaßten uns, den Niederschlag durch eine möglichst vollständige Analyse zu charakterisieren.

Gewinnung des Analysengutes

Einen bequemen Weg zur Darstellung relativ großer Mengen Erhitzungsrückstand stellt das von H. v. Wartenberg[8] beschriebene Reinigungsverfahren dar.

Danach wird Kohlenstoff durch einen auf 750° C erhitzten Quarzheizer, der in siedenden Schwefel eintaucht, entfernt. Von Zeit zu Zeit wird der Heizer herausgezogen und der kohlenstoffhaltige Belag abgewischt. Wenn man nach einigen Tagen keine Abscheidung mehr beobachtet, wird der Schwefel destilliert.

Wir haben zur Abscheidung der dunklen Substanz den Quarzheizer 36 Std in 300 g siedendem Schwefel gelassen. Diese Zeitspanne scheint auszureichen, da sich nach längerem Erhitzen kein deutlich sichtbarer Belag mehr bildet. Das auf dem Heizer haftende Analysengut wird nach dem Erkalten vorsichtig abgeschabt, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und 1 Std bei 105° C getrocknet.

Tabelle 1

Schwefelsorte	Rückstand in mg	Rückstand in Prozent
Merck-Schwefel	3,3	0,0011
Orkla-Schwefel	28,5	0,0095
Schwefelprobe S_1	39,5	0,013
Schwefelprobe S_2	490	0,163

Unsere Untersuchungen führten wir an vier Schwefelproben durch, die einen sehr unterschiedlichen Reinheitsgrad besaßen. Zwei dieser Schwefelsorten waren aus Gasreinigungsmasse hergestellt. Sie sind in den folgenden Tabellen mit S_1 und S_2 bezeichnet. Weiterhin analysierten wir die Erhitzungsrückstände eines norwegischen Orkla-Schwefels und eines käuflichen Schwefels mit der Bezeichnung „doppelt raffiniert" von der Firma Merck.

Die aus jeweils 300 g Schwefel gewonnenen Mengen Rückstand sind in der Tab. 1 aufgeführt.

Analysenergebnisse

Zur Durchführung der qualitativen Analysen wird 1 mg Probegut mit der fünffachen Gewichtsmenge von spektralreinem Borax aufgeschlossen. Die Schmelze gibt man in die Bohrung einer Kohlenelektrode. Um bei der Anregung ein Verspritzen der Analysensubstanz zu vermeiden, wird diese Elektrode durch einen Bogen, der mit Hilfe einer seitlich angesetzten Hilfselektrode erzeugt wird, bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Dadurch wird erreicht, daß die Boraxperle nach dem Erkalten fest in der Bohrung des Kohlenstiftes haftet. Angeregt wird nun im Gleichstromdauerbogen. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit einem 1,5 m Gitterspektrographen im Gebiet von 2100 4500 Å. Schwefel und Kohlenstoff werden nach einem Leitfähigkeitsverfahren bestimmt. Die Prüfung auf Alkalien geschieht flammenphotometrisch. In der Tab. 2 sind die Ergebnisse der qualitativen Analysen zusammengefaßt.

Die Vielzahl der in den Rückständen nachgewiesenen Elemente läßt vermuten, daß alle im Schwefel als Verunreinigungen vorkommenden Begleitstoffe, wenn auch nicht quantitativ, so doch zu einem wesentlichen Teil am Quarzheizer niedergeschlagen werden. Um zu überprüfen, ob der Heizerbelag tatsächlich alle im Schwefel vorhandenen Begleitelemente enthält, haben wir drei der genannten Schwefelsorten nach dem von F. Fehér, S. Eckhard u. K. H. Sauer[3] angegebenen Verfahren untersucht. Nach dieser Methode erfolgt die Anreicherung der im Schwefel enthaltenen anorganischen Verunreinigungen durch verlustlose

Tabelle 2

Merck-Schwefel	Orkla-Schwefel	Schwefel-Probe S_1	Schwefel-Probe S_2	Merck-Schwefel	Orkla-Schwefel	Schwefel-Probe S_1	Schwefel-Probe S_2
Ag	Ag	Ag	Ag	Mg	Mg	Mg	Mg
Al	Al	Al	Al	Mn	—	Mn	Mn
—	As	As	—	Na	Na	Na	Na
Ba	—	—	Ba	Ni	Ni	Ni	Ni
Bi	Bi	Bi	Bi	P	—	P	—
C	C	C	C	Pb	Pb	Pb	Pb
Ca	Ca	Ca	Ca	S	S	S	S
Cd	Cd	—	—	Si	Si	Si	Si
Co	Co	—	Co	Sn	Sn	—	Sn
Cr	Cr	Cr	Cr	—	—	Sr	Sr
—	Cu	Cu	Cu	Ti	Ti	Ti	Ti
Fe	Fe	Fe	Fe	V	—	—	—
K	K	K	K	Zn	Zn	Zn	Zn

Verbrennung in einer Quarzapparatur. Wir fanden in den Verbrennungsrückständen des Orkla-Schwefels und der beiden Schwefelsorten S_1 und S_2 die gleichen Elemente, die auch in den Erhitzungsrückständen nachgewiesen wurden.

Die sich beim Erhitzen von Schwefel abscheidenden dunklen Beläge sind also nicht, wie von vielen Autoren angenommen wurde, nur auf die Anwesenheit organischer Substanzen bzw. weniger Metalle zurückzuführen, sondern sie enthalten sämtliche nach unseren Analysenverfahren im Schwefel bestimmbaren Fremdstoffe.

Zur quantitativen Bestimmung werden die dunklen Abscheidungen ebenfalls mit Borax aufgeschlossen. Die Schmelze versetzt man mit kobaltchloridhaltiger Citronensäure und untersucht die Lösung spektralanalytisch. Kobalt dient als Vergleichselement. Angeregt wird im Hochspannungsfunken. Der Nachweis von Schwefel und Kohlenstoff erfolgt nach einem Leitfähigkeitsverfahren. Tab. 3 enthält die Ergebnisse der quantitativen Analysen.

Tabelle 3

Element	Merck-Schwefel %	Orkla-Schwefel %	Schwefel-Probe S_1 %	Schwefel-Probe S_2 %
Al	3,7	—	0,5	3,8
Ba	3,2	—	—	—
C	19,5	4,8	26,0	10,0
Cd	—	4,0	—	—
Fe	3,0	3,5	3,7	22,5
Mg	0,7	1,1	0,6	0,7
Pb	—	6,4	—	—
S	46,5	33,0	51,0	44,7
SiO_2	7,2	3,5	—	—
Zn	—	31,2	—	—

Aus früheren Untersuchungen waren uns einige Fremdstoffgehalte der Schwefelsorte S_1 und des Orkla-Schwefels bekannt. Die Gegenüberstellung dieser Werte mit den aus der Analyse des Heizerbelages erhaltenen Ergebnissen (Tab. 4), zeigt eine relativ gute Übereinstimmung.

Tabelle 4

Element	Schwefel-Probe S_1		Element	Orkla-Schwefel	
	Aus dem Verbrennungsrückstand %	Aus dem Heizerbelag %		Aus dem Verbrennungsrückstand %	Aus dem Heizerbelag %
Al	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Cd	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	Pb	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Mg	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Nach unseren analytischen Untersuchungen besteht somit die Möglichkeit, die in den Siederückständen angereicherten Verunreinigungen als Ausgangsmaterial für eine qualitative und halbquantitative Spurenanalyse in technischen Schwefelsorten zu verwenden.

Es erhebt sich noch die Frage, ob aus einem extrem gereinigten Schwefel ebenfalls eine Abscheidung am Heizer erfolgt. Wir haben daher den Quarzheizer einige Tage in 300 g siedenden Schwefel getaucht, der vorher nach R. F. Bacon u. R. Fanelli[2] gereinigt worden war. Die Gesamtkonzentration an anorganischen Fremdstoffen beträgt in dieser Probe etwa 10^{-4} %. Ein sichtbarer Niederschlag ließ sich nicht mehr feststellen. Dieser Versuch zeigt, daß der Anwendung des beschriebenen Anreicherungsverfahrens Grenzen gesetzt sind.

Zu bemerken wäre noch, daß mit den hier angewandten Bestimmungsmethoden die Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Wismut, die seltenen Erden, Halogene, Tantal, Selen und Tellur nicht bzw. nur mit geringerer Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

Zusammenfassung

Die beim Erhitzen von Schwefel schon häufig beobachteten dunklen Abscheidungen werden als Ausgangsmaterial für eine qualitative und halbquantitative Analyse des elementaren Schwefels verwendet. Die Erhitzungsrückstände enthalten, im Gegensatz zu früheren Ansichten, neben Kohlenstoff auch alle anderen Elemente, die als Verunreinigungen im Schwefel vorliegen.

Literatur

[1] AYNSLEY, E. E., u. P. L. ROBINSON: J. Soc. chem. Ind. **54**, 392 (1935). — [2] BACON, R. F., u. R. FANELLI: Ind. Engng. Chem. **34**, 1043 (1942). — [3] FEHÉR, F., S. ECKHARD u. K. H. SAUER: diese Z. **168**, 88 (1959). — [4] GMELIN, Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl. Band Schwefel A, S. 512. — [5] v. HASSLINGER, R.: Mh. Chem. **24**, 729 (1904). — [6] NEUMANN, B.: Z. angew. Chem. **30**, 165 (1917). — [7] RAY, P. R., S. R. DAS u. K. GHOSH: Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **13**, 91 (1939). — [8] v. WARTENBERG, H.: Z. anorg. allg. Chem. **286**, 243 (1956).

Prof. Dr. F. FEHÉR, Köln, Zülpicher Straße 47

Eine allgemeingültige Formel für den Zusammenhang zwischen Reagenszusatz und Potentialänderung in Maßanalysen

Von

F. L. HAHN

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Jede Einführung in das Wesen maßanalytischer Vorgänge beschreibt unter den ersten Beispielen die Titration einer starken Säure mit Natronlauge, also eine „acidimetrische", und die „Fällungstitration" von Chlorid mit Silber und kommt im Vergleich dieser beiden Vorgänge entweder zu dem Schluß, daß sie einigermaßen ähnlich oder daß sie völlig gleichartig sind; das zweite ist richtig. Obwohl diese Titrationen nach der üblichen Einteilung zu verschiedenen Klassen gehören, bestehen zwischen ihnen nur Gradunterschiede und zwar geringere als zwischen der Chlorsilber- und der Jodsilber-Fällung; diese Unterschiede führen zu einer wesentlichen Verschiedenheit des Potentialganges erst in nächster Nähe und beim Überschreiten des Endpunktes, ein Gebiet, das hier nicht behandelt werden soll.

Sodann wird festgestellt, daß die Titration einer schwachen Säure *vor* dem Umschlag gänzlich anders verläuft als die einer starken; nachher werden sie identisch. Schließlich zeigt sich noch, daß zwischen der Titration von Essigsäure mit Natronlauge und einer beliebigen Redox-Titration vor dem Umschlag kein Typunterschied besteht und nachher nur ein sehr unwesentlicher.

Das Vorangehende ist allgemein bekannt und anerkannt; um so überraschender scheint die folgende Erkenntnis: Der auffällige Unterschied zwischen den Potentialgängen einer Salzsäure- und einer Essigsäuretitration verschwindet, sobald man auf zwei Annahmen verzichtet, die bisher immer gemacht wurden, die erste bewußt und betont, die zweite dagegen, ohne sie überhaupt auszudrücken (weil sie selbstverständlich schien). Die erste Annahme setzt das Gesamtvolumen am Beginn der Titration als so groß voraus, daß es sich bis zum Umschlag nicht beachtenswert ändert, die zweite dagegen nimmt umgekehrt die Änderung im Acetatgehalt der titrierten Lösung als ungeheuer groß an, weil sie voraussetzt, es sei am Beginn der Titration überhaupt noch kein Acetat vorhanden.

Nun mag es recht selten vorkommen, daß freie Essigsäure neben viel bereits vorhandenem Acetat zu bestimmen ist; aber wir haben ja anfangs gesehen, daß eine Redox-Titration genauso zu behandeln ist, wie die Titration einer schwachen Säure, und damit haben wir zahlreiche und wichtige analytische Aufgaben, bei denen am Titrationsbeginn ein hohes Vielfaches von der Menge an Reaktionsprodukt vorhanden ist, die sich in der Titration noch dazu bildet.

Das Reaktionsprodukt in einer Titration von Jod mit Thiosulfat ist Jodid (das Tetrathionat spielt, wenn überhaupt, erst nach dem Umschlag eine Rolle). Das freie Jod ist aber immer beim Titrationsbeginn in einem großen Überschuß von Jodid gelöst. — Werden Oxydantien durch Einwirkung auf Eisen(II)-sulfat und Titrieren des Restes bestimmt und ist dieser Rest klein, dann haben wir genau den gleichen Fall, und wieder haben wir ihn, wenn Cu_2O (aus reduzierenden Zuckern) in Eisenalaun gelöst wird und der verbleibende Überschuß an Eisen(III)-salz groß ist, was sich zum raschen Lösen und Ausschluß der Oxydation durch Luftsauerstoff immer empfiehlt.

In den Titrationen, die ich „einfach" nennen möchte, wird das Potential (logarithmisch) durch den Mengenquotienten Stoff zu Lösungsmittel bestimmt, also, wenn nach der üblichen Annahme die zweite Menge konstant bleibt, allein durch die Abnahme der ersten. In den „Puffertitrationen" dagegen bestimmt sich das Potential durch den Mengenquotienten Stoff zu Reaktionsprodukt, also durch die gegenläufige Änderung von zwei Variablen. Machen wir aber für diese Titrationen die bisher unübliche, jedoch wie wir gesehen haben, oft genug nötige Annahme,

daß die Menge des vorhandenen Reaktionsproduktes im Verlauf der Titration (praktisch) konstant bleibt, dann ändert sich auch hier das Potential nur durch die Abnahme der Menge des noch nicht wegtitrierten Stoffes.

Die Analogie ist so vollkommen, daß es unnötig ist, die Übereinstimmung des Potentialganges in diesen beiden Fällen noch durch Zahlenbeispiele zu belegen. Wohl aber empfiehlt sich das für den entgegengesetzten Fall, also die Übereinstimmung einer Puffertitration mit einer einfachen, bei der das Gesamtvolumen stark anwächst.

Man setzt für die einfache Titration in der Regel 100 ml Anfangsvolumen und 10 ml Reagensverbrauch bis zum Umschlag voraus; wir wollen hier den andern Extremfall betrachten, nämlich daß das Anfangsvolumen in der Titration einer starken Säure Null sei. Da sich das nicht realisieren läßt, setzen wir 1,1 mmol Säure gelöst in 1 ml 0,1 n Natronlauge voraus, d. h., wir beginnen unsere Betrachtungen nicht am Maßpunkt *Null*, sondern am Maßpunkt *Eins* der Titration, und genau so verfahren wir bei der Titration der Essigsäure: Anfänglich seien 1,1 mMol

Tabelle 1

Vergleich der Titrationen von „Salzsäure mit dem Anfangsvolumen Null" und „Essigsäure mit dem Anfangsacetatgehalt Null". — Da für die starke Säure die Anfangsbedingung nicht realisierbar ist, beginnen beide Betrachtungen nach Zusatz von 1,0 ml 0,1 n Lauge; ursprünglich war je 1,1 mMol Säure vorhanden. — A ist in beiden Fällen die noch nicht wegtitrierte Säure (mMol); B für die starke Säure das Gesamtvolumen (ml) und für die schwache das gebildete Acetat (mMol)

Salzsäure		Essigsäure		Salzsäure	Essigsäure	Δp_H
A	B	A	B	p_H		für beide
1,0	1	1,0	0,1	0,00	3,73	
0,9	2	0,9	0,2	0,35	4,08	0,35
0,8	3	0,8	0,3	0,57	4,30	0,22
0,7	4	0,7	0,4	0,76	4,49	0,19
0,6	5	0,6	0,5	0,92	4,65	0,16
0,5	6	0,5	0,6	1,08	4,81	0,16
0,4	7	0,4	0,7	1,24	4,97	0,16
0,3	8	0,3	0,8	1,43	5,16	0,19
0,2	9	0,2	0,9	1,65	5,38	0,22
0,1	10	0,1	1,0	2,00	5,73	0,35
0,05	10,05	0,05	1,05	2,35	6,08	0,35

vorhanden (gelöst in einem unbestimmten, nicht unsinnig großen Volumen), und am ersten betrachteten Punkt sei bereits 1 ml 0,1 n Lauge zugegeben. Bezeichnen wir nun mit A in beiden Fällen die Mengen (mMol) an noch vorhandener freier Säure und mit B bei der starken Säure das Gesamtvolumen, bei der schwachen dagegen die Menge des nun gebildeten Acetats, dann erhalten wir die Zahlen der Tab. 1.

Wir sehen an diesem Einzelbeispiel, daß ein beachtenswertes Anwachsen des Gesamtvolumens genau die gleiche Form des Potentialganges verursacht wie das Anwachsen des gebildeten Reaktionsproduktes. Verallgemeinernd können wir folgendes sagen:

Das Potential wird immer durch den Quotienten zweier aktiver Massen bestimmt (hier kämen also Aktivitätskoeffizienten in die Darstellung, die wir deshalb nicht einzuführen brauchen, weil sie im Verlauf einer Titration praktisch konstant bleiben und wir nur Potential*änderungen* betrachten); von diesen Massen ist die eine immer der Überschuß an Stoff oder Reagens (mit allgemein gültigem Ausdruck: der Reaktorüberschuß) während die andere entweder das Lösungsmittel oder das gebildete Reaktionsprodukt ist. Ändern die beiden Massen sich merklich und gegenläufig (das ist nur vor dem Umschlag möglich), dann haben wir das Bild des gepufferten Potentialganges; bleibt die zweite von ihnen nahezu oder völlig konstant, dann tritt der einfache Potentialgang auf; das ist immer der Fall nach dem Umschlag; nur in Ausnahmefällen wird auch hier noch das Gesamtvolumen *merklich* zunehmen; dann aber ist diese Änderung gleichläufig mit dem Anwachsen des Reaktorüberschusses, also wird die Potentialänderung nur leicht abgeschwächt, aber nicht in ihrer Erscheinungsform verändert. Man beobachtet also nach dem Umschlag immer einen einfachen Potentialgang; ein Puffergebiet nach einem ersten Umschlag gehört zu dem dann sicher folgenden zweiten (Salzsäure neben Essigsäure; mittlere Stufe einer mehrwertigen Säure oder Base; mittlere Valenz eines mehrwertigen Oxydans oder Reduktors).

Ich habe schon früher auf die gleichartige Form hingewiesen, in der das Gesamtvolumen der titrierten Lösung, V, oder aber das zugesetzte Reagensvolumen, v, in Potentialformeln vorkommen können[4]; jetzt ist es möglich, eine für alle Titrationsarten und alle nur möglichen Bedingungen gültige Formel anzugeben, die den Zusammenhang zwischen einem gegebenen Reagenszusatz, Δv, und der dadurch bewirkten Potentialänderung, ΔE, darstellt. Wir führen dazu das Gesamtvolumen V_i der titrierten Lösung am Beginn der Titration ein, und die Menge v_i an Reaktionsprodukt, die am Beginn bereits vorhanden ist (i von initial, weil der Index Null für den Äquivalenzpunkt mit dem Reaktorüberschuß Null benutzt wird), und wir werden sehen, daß wir einfach i für V_i *oder* v_i schreiben können.

Die Potentiale seien an einer p_H-Skala gemessen oder bereits auf pC-Werte umgerechnet. Die gesuchte Größe, Reagensverbrauch bis zum Äquivalenzpunkt, sei x, während v an einem gegebenen Maßpunkt *vor* dem Umschlag die bereits zugegebene Reagensmenge bezeichne; die noch vorhandene Stoffmenge, $x-v$, sei viel größer als die kleine Menge die etwa noch aus der Unvollständigkeit der Umsetzung dazukommen würde. E_0 sei ein beliebiges Bezugspotential; (vorzugsweise das

Umschlagspotential der Titration, für andere, hier nicht zu betrachtende Ableitungen). Dann ist das Potential am Maßpunkt v

$$\text{entweder} \quad E_0 \pm \frac{1}{n} \log \frac{x-v}{V_i+v} \quad \text{oder} \quad E_0 \pm \frac{1}{n} \log \frac{x-v}{v_i+v}$$

$$\text{allgemein also } E_0 \pm \frac{1}{n} \log \frac{x-v}{i+v}.$$

n ist dabei die Wertigkeitsänderung des Stoffes in der Titrierreaktion. Das Potential am unmittelbar davorliegenden Maßpunkt ist

$$E_0 \pm 1 \log \frac{x-v+\Delta v}{i+v-\Delta v},$$

der Potentialschritt zwischen diesen beiden Punkten ist also gegeben durch

$$\pm n\Delta E = \log \frac{x-v+\Delta v}{x-v} - \log \frac{i+v-\Delta v}{i+v}$$

$$= \underbrace{\log\left(1+\frac{\Delta o}{x-v}\right)}_{\text{Hauptglied}} - \underbrace{\log\left(1-\frac{\Delta v}{i+v}\right)}_{\text{Nebenglied}}. \qquad (1)$$

Das Hauptglied ist um so größer, je größer der einzelne Reagenszusatz gegenüber der noch vorhandenen Stoffmenge ist, das bedeutet: Mit Annäherung an den Endpunkt nehmen die Potentialschritte zu; das ist altbekannt. Nicht beachtet wurde bisher der Einfluß des Nebengliedes. Der Ausdruck in der Klammer ist immer positiv und kleiner als eins, sein Logarithmus ist also negativ, und da er subtrahiert wird, sind vor dem Umschlag die Potentialschritte größer, als sie bei gleichbleibendem Gesamtvolumen bzw. gleichbleibender Menge an Reaktionsprodukt sein würden: Die Abnahme der hier noch vorhandenen Stoffmenge und ihre zunehmende „Verdünnung" (durch mehr Lösungsmittel oder mehr Reaktionsprodukt) verstärken sich hier. Wir brauchen daher die Ableitung für einen Potentialschritt nach dem Umschlag nicht zu wiederholen; im Hauptglied steht $v-x$ statt $x-v$ und vor dem Nebenglied steht $+$ statt $-$: die Zunahme des Überschusses an Reagens wird in ihrer Wirkung durch die Zunahme des Gesamtvolumens abgeschwächt. Aber in den Redoxtitrationen steht ja statt des Gesamtvolumens die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes, die sich nach dem Umschlag überhaupt nicht mehr ändert; dann ist in dem Nebenglied eben nicht mehr $i \gg \Delta v$ sondern $i = \infty$ zu setzen, und somit fällt das Nebenglied, das bei großem i vor wie nach dem Umschlag vernachlässigt werden darf, in den Redoxtitrationen nach dem Umschlag völlig fort.

Schreibt man nun noch die Differenzen $x-v$ *oder* $v-x$ in der üblichen Form $|x-v|$, so hat man allgemeingültig

$$n\Delta E = \underbrace{\log\left(1+\frac{\Delta v}{|x-v|}\right)}_{\text{Hauptglied}} \pm \underbrace{\log\left(1-\frac{\Delta v}{i+v}\right)}_{\text{Nebenglied}}. \qquad (2)$$

Das Hauptglied entspricht dem Teil der Potentialänderung, der durch die Abnahme des Stoffüberschusses vor dem Umschlag und die Zunahme des Reagensüberschusses nach ihm entsteht; dieser „Mengeneffekt" ist immer richtig beachtet worden. Je kleiner der Reaktorüberschuß $|x-v|$, desto größer sind bei gleichbleibendem Δv die Potentialänderungen. — Das Nebenglied entspricht dem „Verdünnungseffekt"; Verdünnung des Überschusses entweder durch das Lösungsmittel oder durch das Reaktionsprodukt. Hier wurde unzweckmäßigerweise in der bisherigen Darstellung angenommen, daß die Menge des Lösungsmittels in der Titration praktisch konstant bleibt, aber andrerseits, daß die Menge an Reaktionsprodukt enorm zunimmt, also formelmäßig, daß die Konstante i des Nebengliedes entweder ∞ oder aber 0 ist. Wir sehen hier von jeder einschränkenden Annahme über die Größe von i ab. Der Klammerausdruck des Nebengliedes ist kleiner als 1, sein Logarithmus also negativ; vor dem Umschlag gilt zu dem Logarithmus das Zeichen $-$, so daß Mengen- und Verdünnungseffekt sich hier summieren; nach dem Umschlag gilt $+$; hier vermindert der Verdünnungseffekt den Mengeneffekt. Will man aus gemessenen Potentialänderungen den Einfluß des Verdünnungseffektes eliminieren, um das Hauptglied rein zu erhalten (das ist für die genaue Interpolation manchmal erforderlich), dann muß man das Nebenglied aus den Versuchsdaten errechnen und vor dem Umschlag von den gemessenen Werten abziehen, nach ihm zuzählen; ein gutes Näherungsverfahren wird später gegeben.

Man hat immer, gemessen an dem Reagensverbrauch von 10 ml, das Anfangsvolumen sehr groß, nämlich mit 100 ml eingesetzt und die anfangs vorhandene Menge an Reaktionsprodukt sehr klein, nämlich als Null angenommen; erst dadurch, nicht allein durch die Klassenunterschiede erklärt sich die auffallende Verschiedenheit zwischen den Titrationen von starken Säuren und Basen und den Fällungen auf der einen Seite gegen alle Puffertitrationen auf der anderen, seien dies p_H-, Redox- oder Metallionen-Puffer wie ein Gemisch von $[Ag(CN)_2]$ mit CN^- (die Zusammenfassung: Fällungs- und Komplexbildungs-Titrationen ist also theoretisch verfehlt). Der Unterschied verschwindet nach dem Umschlag, denn nun ist das Volumen der titrierten Lösung immer *praktisch* und die Menge des Reaktionsproduktes *streng konstant*. Es ist also die Konstante i entweder sehr groß gegen Δv (in allen acidimetrischen Titrationen und den Fällungen) oder ∞ (in den Redoxmethoden); alle Titrationen verlaufen nach dem Umschlag gleich oder so gut wie gleich.

Für eine allgemeingültige Systematik der Maßanalyse können daher zwei Typen des Reaktionsablaufes unterschieden werden:

Gleichseitige Titrationen. In ihnen ändert sich vor wie nach dem Umschlag das Gesamtvolumen *oder die Menge an Reaktionsprodukt*

weniger, als daß dies berücksichtigt werden müßte. — Den durch Schrägdruck hervorgehobenen Teil der Definition hatte man bisher nicht beachtet.

Ungleichseitige Titrationen. In ihnen ist vor dem Umschlag die Änderung *im Gesamtvolumen oder* in der Menge des Reaktionsproduktes so stark, daß sie ins Gewicht fällt. — Wieder ist die Hervorhebung neu eingeführt.

Aus dieser Darstellung folgt unmittelbar, daß alle Titrationen in der nächsten Umgebung des Umschlags gleichseitig sind, denn hier darf immer das Gesamtvolumen wie die Menge des Reaktionsproduktes als (praktisch) konstant gelten: gegenüber der ungeheuren Änderung von $|x-v|$ in dieser „Innenzone" der Titration sind die minimalen Änderungen in V oder v ohne jede Bedeutung. Daher fällt bei ungleichseitigen Titrationen das Maximum der Potentialänderung immer auf den Äquivalenzpunkt, wenn sie *symmetrisch* sind.

Unsymmetrisch ist eine (gleichseitige oder ungleichseitige) Titration, wenn in ihr die Wertigkeitsänderung von Stoff und Reagens verschieden ist, so daß ungleiche Partikelzahlen in der Reaktionsgleichung stehen; bei solchen Titrationen fällt das Maximum der Potentialänderung nicht auf den Äquivalenzpunkt. Man hat dies gelegentlich vergessen und ist daher zu fehlerhaften Endpunktsbestimmungen in Titrationen von Eisen(II)-salz mit Permanganat oder Dichromat gekommen. Die Wirkung der Unsymmetrie kann dadurch behoben werden, daß man nur Maßteile betrachtet, die sicher völlig in den Außenzonen liegen und die entsprechenden Potentialschritte mit den zugehörigen Wertigkeiten multipliziert, also mit dem n aus Gl. 1; (siehe Tab. 2).

Nun habe ich schon vor langen Jahren graphische und vor kurzem rechnerische Interpolationsverfahren zur Endpunktsbestimmung empfohlen[2–4]; sie können nicht genau sein, wenn sie auf eine merklich ungleichseitige Titration angewandt werden.

Nach einer alten Anregung[1] soll man deshalb (in der hier entwickelten Bezeichnung) die Schritte vor dem Umschlag mit $\frac{i_- + v - \Delta v}{i_- + v}$ multiplizieren und nachher mit $\frac{i_+ + v + 3\Delta v}{i_+ + v + 2\Delta v}$, wo ein v das Reagensvolumen am Punkt vor dem Maximum und i_- das Anfangsvolumen der titrierten Lösung oder ihr Gehalt an Reaktionsprodukt, i_+ das Anfangsvolumen oder ∞ sind. Das ist eine Näherungsformel genau wäre es, das Nebenglied Gl. 2 zu errechnen und zu der gemessenen Änderung zu addieren bzw. nach dem Umschlag von ihr abzuziehen. — Solange die Sicherheit der einzelnen Pontetialmessung nicht auf das zehnfache ihres heutigen Wertes steigt, ist die viel einfachere Näherung mehr als genau genug.

Zahlenbeispiel

Es mögen 5 ml einer etwa 0,15 n Pyridinlösung mit 0,1 n Salzsäure titriert werden; über die zweckmäßige Anlage solcher Messungen vergleiche man eine frühere Mitteilung. Hier müssen die einzelnen Reagenszusätze zu Maßteilen von je 0,5 ml zusammengefaßt werden, damit der größte Potentialschritt seine Nachbarn genügend überragt. Die bestgeeignete Fünferreihe sei nun

V (für nach dem Umschlag)			14,0	14,5 ml
zwischen $v =$	8,0	8,5	9,0	9,5 ml
gemessen, $\Delta p_H =$	0,450	> 1	0,530.	

Ohne Korrektur würde sich der Endpunkt bei $0{,}5 \frac{45}{106} = 0{,}212$ ml vor 9,0 ergeben, also bei 8,788 ml.

Die Näherungskorrektur führt durch $0{,}450 \frac{8{,}0}{8{,}5} = 0{,}424$ vor dem Umschlag und zu $0{,}530 \frac{14{,}5}{14{,}0} = 0{,}549$ nachher; das gäbe den Endpunkt bei 8,806 ml. Die genaue Korrektur würde aus dem ersten Potentialschritt 0,426 machen und aus dem zweiten 0,546, und damit errechnet sich der Endpunkt zu 8,804 ml. Mit der Näherung also um 12 Tausendstel und mit der genauen Korrektur um 8 Tausendstel des Maßteils (0,5 ml) über dem Äquivalenzpunkt. — Hier sind nun die Potentiale (p_H-Werte) auf $\pm$ 1—2 E der dritten Dezimale errechnet, während die Genauigkeit der Messung knapp den zehnten Teil beträgt; der Einfluß des Meßfehlers kann weitgehend vermindert werden, wenn man noch Reihen mit Maßteilen von 0,6 und 0,7 ml bildet. In diesen wird die Korrektur eine Spur größer sein, aber immerhin: bis die Meßgenauigkeit beträchtlich steigt, darf man beruhigt die angenäherte einsetzen.

Zum Schluß sei an einer realen Messung gezeigt, wohin es führen kann, wenn bei der Endpunktsbestimmung die Unsymmetrie einer Titration außer acht gelassen wird. Die Messung wurde vor 40 Jahren im Laboratorium von E. Müller durchgeführt und leidet unter den damals unvermeidlichen Fehlern: Potentiale in „kompensiernden Ohm", also einem schlecht definierten Maß; da sich aber in ihr die Normalpotentiale Fe^{2+}/Fe^{3+} und Mn^{2+}/MnO_4^- finden, kann man 1 Ohm = 2,17 Millivolt ableiten (normal geladener Bleisammler an den Endklemmen des Kompensators); also ist die Unsicherheit der einzelnen Potentialwerte gut doppelt so groß wie die heutige. — Der Potentialwert bei 18,6 ml, den wir unbedingt brauchen, ist nicht gemessen; da aber die gemessene Änderung zwischen 18,5 und 19,0 ml nur 8 Ohm beträgt, können wir ihn mit voller Sicherheit zu 1 Ohm über 18,5 ml ansetzen. Somit ergeben sich die Werte der Tab. 2.

Tabelle 2. *Titration von Eisen mit Permanganat*

Anfangsvolumen 70 ml. — Konzentration an Schwefelsäure am Umschlag etwa 0,5 n. (E. Müller, S. 44 und 161)[5].

$v = 18{,}0$	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6 ml	
$E = 251$	257	270	515	532	536	537	
$\Delta E =$	6	13	245	17	4	1	
	symmetrisch: 19		sehr groß		25 komp. Ohm		

Deutung. Der Endpunkt wurde zwischen 18,2 und 18,3 ml angenommen; das ist aber unberechtigt. Der Maßpunkt bei 18,3 ml liegt an einer Stelle, wo kleinste Änderungen im Volumen ungeheuer große Potentialänderungen verursachen, also

ist das Größenverhältnis der an ihn angrenzenden Schritte durchaus unsicher. Vergleichbar sind die beiden nach außen angrenzenden Schritte, 13 und 4 Ohm, aber nur wenn der zweite mit fünf multipliziert wird, weil auf der Seite des Eisen, Überschusses $n = 1$ und bei Permanganat-Überschuß $n = 5$ ist. Also sind diese Schritte mit 13 und 20 zu werten, und das läßt bereits vermuten, daß der Äquivalenzpunkt *über 18,3 ml* liegt. Genau findet man den Endpunkt aus der letzten hier hinzugefügten Reihe mit $-\varrho = 19/50 = 0{,}38$; $-\varrho\Delta v = 0{,}076$; $x = 18{,}4 - 0{,}076 = 18{,}324$, besser: 18,325 ml.

Die Verdünnungskorrektur würde nach dem Umschlag Null und vor ihm −0,2 Ohm sein; da die Unsicherheit der Potentialmessung beträchtlich größer ist wäre es unsinnig sie anzubringen. Eins aber ist sicher: Es war verfehlt, darüber zu spekulieren, warum die Permanganat-Rötung nach 18,3 ml „also zu spät" erscheint; der richtig bestimmte, potentiometrische Umschlag liegt ebenfalls nach 18,3 ml.

Ist eine potentiometrische Titration richtig angelegt, d. h. mit gleichen Reagenszusätzen für ein gutes Stück vor dem Umschlag und ebenso weit über ihn hinaus durchgeführt (was leider fast immer versäumt wurde) und ist die Sicherheit der Potentialmessung höher, dann gibt diese Messung nicht nur den analytischen Wert mit vielfach erhöhter Genauigkeit, *falls* die Titration formelgerecht verläuft, sondern sie zeigt auch, *ob* dies der Fall ist; und wenn ja, dann gestattet sie, die Gleichgewichtskonstante der Titrier-Reaktion in einfachster Weise und mit vorzüglicher Genauigkeit zu ermitteln; darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Literatur

[1] Hahn, F. L.: diese Z. **76**, 146 (1929). — [2] Hahn, F. L.: diese Z. **163**, 169 (1958). — [3] Hahn, F. L., u. M. Frommer: Z. physik. Chem. **127**, 1 (1927); vgl. diese Z. **90**, 435 (1932). — [4] Hahn, F. L., M. Frommer u. R. Schulze: Z. physik. Chem. **133**, 290 (1928). — [5] Müller, E.: Die Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse. 5. Aufl. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1932.

Prof. Dr. F. L. Hahn, Angel Urraza 718—303, México 12, D. F. (Mexiko)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Ein neues Reagens auf Stickstoffdioxyd für aufzeichnende Luftanalysengeräte* schlägt B. E. Saltzman[1] vor. Aufzeichnende Geräte für Luftanalysen[2] wenden die vom Verf. angegebene Abwandlung[3] der Grieß-Ilosvay-Reaktion an. Das neue Reagens stellt bezüglich Preis, Zeit für die Entwicklung der Farbe und Intensität der Farbe einen Kompromiß dar: 5 g Sulfanilsäure werden in beinahe 1 l nitritfreiem Wasser gelöst. Dazu werden 50 ml Eisessig und 50 ml

einer 0,1%igen Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid gegeben, dann wird zum Liter aufgefüllt. Das Reagens läßt sich monatelang in einem Kühlschrank aufbewahren. Nitritfreies Wasser erhält man, wenn zu dest. Wasser je ein Kristall Kaliumpermanganat und Bariumhydroxyd gegeben und noch einmal aus einer Borsilicatglasapparatur destilliert wird.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 135—136 (1960). U.S. Dept. Health, Educat., Welfare Cincinnati, Ohio (USA). — [2] THOMAS, M. D., J. A. MACLEOD, R. C. ROBBINS, R. C. GOETTELMAN, R. W. ELDRIDGE u. L. H. ROGERS: Analyt. Chemistry **28**, 1810 (1956); vgl. diese Z. **158**, 47 (1957). — [3] SALTZMAN, B. E.: Analyt. Chemistry **26**, 1949 (1954); vgl. diese Z. **148**, 367 (1955/56). R. ELLMER

Die Möglichkeit einer spektralphotometrischen Bestimmung von Olefinen in Gasgemischen oder in Luft nach Reaktion mit Metallionen diskutiert P. URONE[1]. Vorgeschlagen werden 0,01 m Lösungen von *Quecksilber(II)-acetat* in Eisessig, Eisessig-Methanolmischungen und 0,01 m *Quecksilber(II)-perchlorat* in 0,1 m Perchlorsäure-Methanollösungen. Der Methanolzusatz erhöht die Löslichkeit der Olefine und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Reagenslösung. Bei der Anwendung von Eisessig wird die Zunahme der Extinktion bei 250 nm gemessen; wegen der hohen Durchlässigkeit von Perchlorsäure und Methanol ist mit diesem Reagens noch eine Messung bei 210 nm möglich, wodurch nach Ansicht des Verf. die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion gesteigert wird. Als untere Nachweisgrenze werden 1—2 μg *Äthylen* oder *Propylen* je Milliliter Reagens angegeben. Die Arbeit enthält keine Analysenvorschrift und behandelt im wesentlichen die Grundlagen und Vorteile eines photometrischen Nachweises sehr kleiner Olefingehalte durch Anlagerung an Metallionen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1768—1770 (1959). Community Air Pollution Program, Cincinnati Ohio (USA). H. SPECKER

Zum Nachweis von Trichloräthylen in Luft beschreibt J. C. GAGE[1] ein Teströhrchen. Es besteht aus 2 Teilen. Der 1. enthält mit Kaliumpermanganat getränktes Silicagel, der 2. o-Tolidin auf Silicagel. Das 1. Röhrchen reicht mit der abgeschmolzenen Spitze in das 2. hinein. Die Verbindung ist durch einen übergezogenen Gummischlauch hergestellt. Bei Gebrauch wird an dieser Stelle geknickt und so die Spitze abgebrochen. Die positive Reaktion zeigt sich durch eine orange bis gelbe Farbe, die nach 24 Std etwas verblaßt. — *Herstellung der Röhrchen.* Man füllt in ein Glasrohr mit 3,4—3,6 mm innerem ⌀ 25 g gereinigtes Kieselgel (50 bis 60 mesh), das mit 5 ml eines Gemisches aus 4 ml 40%iger Phosphorsäure ($D_{20°}$ 1,74 bis 1,75) und 10 ml 5%iger Kaliumpermanganatlösung getränkt ist, 25 mm hoch ein. Die Schicht wird an beiden Seiten durch Glaswolle begrenzt. Beide Enden werden abgeschmolzen. Für das 2. Röhrchen mischt man 0,25 g o-Tolidin mit 5 ml konz. Salzsäure, spült mit 20 ml konz. Salzsäure in einen 250 ml-Kolben und füllt mit Wasser auf. 12,5 ml dieser Lösung werden mit 50 g Silicagel vermischt und 2 min stehen gelassen. Diese Mischung füllt man 60 mm hoch in ein Glasrohr wie oben und schmelzt an einem Ende ab. Dann setzt man auf das offene Ende dieses Röhrchens das 1. Röhrchen auf und zieht einen Gummischlauch über die Verbindungsstelle. — Zur Analyse werden die äußeren Spitzen abgebrochen und die Verbindungsstelle wird geknickt. Dann werden mit einer Handpumpe 2 Stöße zu je 60 ml gemacht. Für 0—600 ppm und 1—4 Stöße sind Eichkurven angegeben. Bei 130 ppm erhält man eine etwa 20 mm lange Farbzone. Die Abweichung beträgt etwa 1,4 mm. — *Tetrachloräthyl* reagiert genauso.

[1] Analyst **84**, 509—515 (1959). Ind. Hyg. Res. Labs., The Frythe, Welwyn, Herts. (England). MARGOT ZIMMERMANN

Über das Vorkommen von organischen Säuren in Luftpartikeln berichten E. D. Barber, F. T. Fox, J. P. Lodge und L. M. Marshall[1]. Sie untersuchen die *aliphatischen Säuren in Luftverunreinigungen durch selektive Dialyse und anschließende Trennung mittels Verteilungschromatographie.* Etwa 150 mg auf einem Filter angereicherte Luftverunreinigungen werden mit 100—150 ml 0,05 n Natronlauge unter mechanischem Schütteln 5—6 Std extrahiert. Der Extrakt wird durch Glaswatte filtriert, auf 10 ml im Vakuum eingeengt und in einem Dialysierschlauch (19 mm ⌀) nach Craig[2] selektiv gegen dest. Wasser dialysiert. Die Dialysate werden zur Trockne gedampft. Die auf diese Weise erhaltenen Natriumsalze der Fettsäuren werden in jeweils 0,3 –0,8 ml Wasser aufgenommen, mit Glycinpuffer/Salzsäure oder Salzsäure angesäuert ($p_H < 2$), mit 0,6—1,2 g Kieselsäure vermengt und gerührt. Diese Mischung wird in Chloroform suspendiert und auf eine mit Silicagel gefüllte Chromatographiesäule gebracht. Chromatographiert wird nach G. B. Corcoran[3] mit Glycinpuffer von p_H 2 als wäßriger Phase und eluiert wird nach K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. M. Marshall[4]. — Die Methode wird auf Luftverunreinigungen verschiedenen Ursprungs angewandt, und es wird gezeigt, daß Ameisensäure und Essigsäure regelmäßige Bestandteile von Luftverunreinigungen sind.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 615—619 (1959). U.S. Dept. Health, Educat. Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Craig, L. C., T. P. King u. A. Stracher: J. Amer. chem. Soc. **77**, 6620 (1955); **79**, 3729 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 168 (1956); vgl. diese Z. **154**, 61 (1957). — [4] Analyt. Chemistry **24**, 773 (1952); vgl. diese Z. **138**, 54 (1953). E. Bayer

Morphologische Identifizierung einiger organischer Säuren als Natriumsalze. B. R. Havlik, L. M. Marshall und J. P. Lodge[1] untersuchten mikroskopisch die Form der Kristalle, welche bei der Mikrodiffusion organischer Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln entstehen: 0,5 ml einer Lösung organischer Säuren wird in einer Conway-Diffusionszelle (Microchem. Specialities Co.) von 7,5 cm (Cyclohexan- und Benzollösungen) bzw. 3 cm (wäßrige Lösungen) zu einer Natriumhydroxydpille im Inneren der Zelle diffundieren gelassen. Die sich um die Natriumhydroxydplätzchen bildenden Kristalle sind für jede Säure charakteristisch und werden mikroskopisch beobachtet. Für aliphatische Säuren bis C_5 werden einige Photographien wiedergegeben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 620—625 (1959). U.S. Dept. Health, Educat. Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). E. Bayer

Ein Verfahren zur automatischen Feuchtigkeitsbestimmung in einem Gas (Kohlenwasserstoff) mit Hilfe von Fischer-Reagens beschreiben A. N. Korol', N. B. Znamenskaja und L. P. Losev[1]. Das Reagens enthält wasserfreies Pyridin, sublimiertes Jod und trockenes Schwefeldioxyd in absolutem Methanol. In das Reagens sind zwei mit geringer äußerer Spannung beladene Platinelektroden versenkt, deren Polarisation am Endpunkt der Titration (J_2 und SO_2 reagieren mit H_2O zu Säuren, welche durch Pyridin neutralisiert werden) das Vorzeichen ändert und somit die äußere Spannung kompensiert. Der Zeitpunkt dieser Kompensation wird mit einem empfindlichen Galvanometer registriert. Zur Automatisierung dienen elektronische Registrier- und Reguliervorrichtungen. 0,2 g Feuchtigkeit/m^3 können in 12 min bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1305—1307 (1959) [Russisch]. O. Gautsch

Wassergehalte von 1—1000 ppm in Gasen lassen sich nach F. A. Keidel[1] zuverlässig auch in strömenden Gasen amperometrisch durch elektrolytische Zersetzung in einer geeigneten Analysierzelle bestimmen. Diese Zelle, in der die

Absorption und die Zersetzung simultan verlaufen, besteht aus einem dünnen Film des Absorbers, der in direktem Kontakt steht mit 2 parallel gewickelten Platinspiraldrahtelektroden, die ihrerseits in einem flexiblen Teflonschlauch (von 12 mm Weite und an der Innenwand anliegend) untergebracht sind und durch den die Probe strömt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min ist eine etwa 210 cm lange Zelle erforderlich; sie wird am besten auch als Spirale gewickelt und dadurch auf 10 cm Gesamtlänge verkürzt. Als Absorber dient teilweise hydratisiertes Phosphorpentoxyd, welches durch Elektrolyse von auf die Zellwandung und Elektroden aufgebrachter 5—20%iger Phosphorsäurelösung bis zur Trockne hergestellt wird. Bei geringen Wassergehalten kann mit bis zu 45 V elektrolysiert werden, bei höheren Gehalten zur Vermeidung von Erhitzungen mit geringeren Spannungen. Bei konstanten Versuchs- und Strömungsbedingungen ist die Stromstärke das Maß für den Wassergehalt, bei 25° C, 1 Atm. und 100 ml/min z. B. 13,2 μA je ppm. — Die Konstruktion eines derartigen Analysators, seine Ansprechgeschwindigkeit, Temperatureinflüsse, der Druckeinfluß und der Einfluß der Gaszusammensetzung werden eingehend beschrieben. Die erzielbare Genauigkeit liegt bei $\pm$ 5% des Wassergehalts und ist im wesentlichen in technischen Fehlern zu suchen, da eine Stromausbeute unter 100% nur bei sehr niedrigen Wassergehalten als Ursache herangezogen werden kann. Auch der *Wassergehalt elektrolytisch nicht zersetzbarer Flüssigkeiten* kann über deren Verdampfung auf diese Weise bestimmt werden. In anderen Fällen kann die Flüssigkeit durch Inertgas entwässert und das dann wasserhaltige Inertgas analysiert werden. Auch auf die Analyse festen Materials und auf die Bestimmung der Permeabilität von Filmen ist eingegangen. Notwendige Hilfsgeräte, wie z. B. ein Verdampfer, sind ebenfalls beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2043—2048 (1959). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). K. Cruse

L. G. Cole, M. Czuha, R. W. Mosley und D. T. Sawyer[1] haben, nach dem gleichen Prinzip wie F. A. Keidel[2] aufgebaut, eine kontinuierliche coulometrische *Bestimmung geringster Wassergehalte in organischen Flüssigkeiten* ausgearbeitet und die Leistungsfähigkeit dieser Methode mit der Karl-Fischer-Methode verglichen. Als coulometrische Zelle dient ein Fabrikat der Consolidated Electrodynamics Co., in dem die Doppelspiralelektrode von 75 cm Länge in einem Glaswendelrohr untergebracht und ebenfalls mit teilweise hydratisiertem Phosphorpentoxyd als Absorber bedeckt ist. Sehr ausführlich ist das Gerät beschrieben, in dem der Flüssigkeit als fallender Film das Wasser durch das etwa 1000fache Volumen Stickstoff im Gegenstrom entzogen wird, und welches auf bis zu 100° C aufgeheizt werden kann. In der Elektrolysierapparatur entspricht ein Stromzufluß von 38,5 μA 1 ppm (Volum) bei 0.215 ml/min Strömungsgeschwindigkeit. Die nach dieser Methode bestimmten *Wassergehalte in Ölen, Xylol, Benzol* und *Poly(propylenglykol)* im Betrage von 33—300 ppm (Milligramm H_2O/l) stimmen ausgezeichnet mit Analysen nach Karl Fischer überein, die unter 20 ppm nicht mehr als Vergleichsmethode herangezogen werden kann.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2048—2050 (1959). Consolidated Electrodynamics Co., Pasadena und Univ. Riverside, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 2034 (1959); vgl. vorstehendes Referat. K. Cruse

Die Anwendung eines temperaturprogrammierten Gaschromatographen auf die Trennung von Stadtgas und leichtsiedenden Ölen beschreiben S. Araki, K. Kishimoto und Y. Yasumori[1]. Die spiralförmige Trennsäule liegt auf einer Heizplatte, deren Temperatur gesteuert werden kann. Zur Verkleinerung der Nulliniendrift befindet sich im Vergleichsgasstrom ebenfalls eine der Trennsäule ähnliche Säule. Der Detektorblock wird auf einer höheren Temperatur als der

höchsten der Trennsäule gehalten. Die Nulliniendrift beträgt bei dieser Anordnung nur ungefähr 0,05 mV/40 min. Einige Abbildungen geben Beispiele ausgeführter Analysen wieder.

[1] Jap. Analyst **8**, 699—703 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tokyo Metropolitan Univ., Yanagimoto Co., Ltd. D. JENTZSCH

Eine Apparatur zur laufenden automatischen Bestimmung von Stickoxyd im Generatorgas, von dem bereits ein Gehalt von 1—2 mg/m³ bei Synthesen stören kann, wird von J. PIERRAIN[1] beschrieben. Das Stickoxyd wird durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff zu NO_2 oxydiert, welches sich mit Wasser zu $HNO_2 + HNO_3$ umsetzt. Die entstandene salpetrige Säure wird mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin colorimetrisch bestimmt. Bei der Apparatur, die im Original an Hand von 9 Abbildungen ausführlich beschrieben ist, werden das Gas und die Reagenslösung mit einer Pumpe angesaugt. Im Elektrolysegefäß wird dann NO mit nascierendem Sauerstoff aus einer Elektrolyse 5% iger Phosphorsäure oxydiert und anschließend wird der Gehalt an HNO_2 laufend colorimetrisch gemessen gegen die Reagenslösung als Vergleichsflüssigkeit. — Zur *Darstellung der Reagenslösung* mischt man kurz vor Gebrauch 100 ml einer Lösung von Naphthylaminchlorhydrat (1 g/l) mit 100 ml einer Lösung von Sulfanilsäure (4 g/l), 10 ml Essigsäure und 2—3 ml eines Detergents (z. B. Teepol) und verdünnt zum Liter.

[1] Chim. analytique **41**, 477—485 (1959). Dép. Contrôle Rech. Société Finalens (Frankreich). G. DENK

Eine Methode zur Bestimmung von Öl-Aerosolen, die noch 1 μg Öl je Liter Luft zu bestimmen gestattet, beschreiben C. A. PARKER und W. J. BARNES[1]. Man bringt die Proben durch Einstrahlung von UV-Licht (< 303 nm) zum Fluorescieren, nachdem sie auf Filterpapier gesammelt und von diesem durch Extraktion mit Cyclohexan abgelöst worden sind. Die Einzelheiten sind im Original beschrieben. Die Verff. geben die Anwendung ihrer Methode auf die Bestimmung von *Pumpen-, Auto-, Motorrad-* und *Fahrradölen in Luft* an.

[1] Analyst **85**, 3—8 (1960). Admiralty Mat. Lab., Holton Heath, Poole, Dorset (England). KLAUS BRODERSEN

Wasseruntersuchung. *Zur Bestimmung von oxydiertem Stickstoff in Trinkwässern und Abwässern und zur Beurteilung der Nitrifikation in Böden und Rieselwässern* benutzen R. C. HOATHER und R. F. RACKHAM[1] die UV-Absorption des Nitrations bei 210 nm. Der spezifische Absorptionskoeffizient für 1 ppm Nitrat beträgt bei dieser Wellenlänge 0,55; die Methode ist aus diesem Grunde sehr empfindlich. Andere Anionen stören hier nicht. Für organische Substanz wird ein empirischer Korrekturfaktor eingeführt; man bestimmt die Extinktion bei 275 nm und zieht den 4fachen Wert dieser Extinktion von der bei 210 nm gemessenen Extinktion ab. In den meisten Fällen stimmen die so erhaltenen Ergebnisse mit denen nach chemischen Methoden (Phenoldisulfonsäure, Neßlers Reagens) gefundenen überein. Abweichungen, die besonders bei frisch gezogenen Proben von Abwässern auftreten, erklären die Verff. mit Zwischenprodukten, die bei der Nitrifikation auftreten und mit chemischen Methoden nicht voll erfaßt werden. Diese Diskrepanz gleicht sich allerdings nach tagelangem Stehen der Probe aus.

[1] Analyst **84**, 548—551 (1959). Countie Public Health Labs. London (England). H. SPECKER

Eine Schnellmethode zur Mikrobestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff, die es einer Person gestattet 10 Proben in 1 Std zu analysieren, beschreibt J. BARGH[1]. Der Verf. verwendet die bekannte Methode nach WINKLER (alkalische

Mangan(II)-salzlösung, Zusatz von Kaliumjodid, ansäuern) und titriert nach der Dead stop-Methode. Eisen(II) muß mit Hilfe eines Ionenaustauschers entfernt werden.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 1307—1311. Centr. Electr. Gen. Board, Southern Division (England). KLAUS BRODERSEN

Polarographische Bestimmung von Sauerstoff in Wässern, die oberflächenaktive Stoffe enthalten. K. H. MANCY und D. A. OKUN[1] entwickeln eine *automatische Apparatur zur polarographischen Sauerstoffbestimmung*, mit deren Hilfe sie untersuchen, wie weit die Bestimmung von *Sauerstoff in Fluß-* und *Abwässern*, die heute fast durchweg oberflächenaktive Stoffe enthalten, von diesen beeinflußt wird. Die Apparatur besteht aus der Belüftungssäule, in der eine bestimmte Sauerstoffkonzentration hergestellt werden kann, und der polarographischen Zelle mit Hg-Tropfelektrode und Hg-Bodenanode, die mit der Säule durch ein System von Leitungen verbunden ist. Als Vergleichselektrode dient die gesätt. Kalomelelektrode. Die wäßrige Lösung wird mit Hilfe einer Kreiselpumpe bewegt. Sie zirkuliert ständig in der Apparatur. Die Geschwindigkeit und Strömungsverhältnisse sind so eingestellt, daß die polarographische Bestimmung dadurch nicht beeinflußt wird. Bei ihren Untersuchungen stellen Verff. fest, daß die anionaktiven Stoffe *(Aerosol OT, Alkylbenzolsulfonat)* die erste Sauerstoffreduktionsstufe stark verändern. Die 2. Stufe dagegen bleibt weitgehend unbeeinflußt. *Kationaktive Stoffe (Roccal)* stören die Reaktion der 2. Stufe. Die *nicht ionischen oberflächenaktiven Stoffe (Triton X-100)* zeigen über den ganzen Potentialbereich Störungen. Da die hauptsächlich in Wässern vorkommenden oberflächenaktiven Stoffe anionaktiv sind, ist die Bestimmung von Sauerstoff bei der 2. Reduktionsstufe möglich. Bei kationaktiven kann entsprechend die 1. Stufe verwendet werden. Maximumunterdrücker sind nicht erforderlich.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 108—114 (1960). Univ. Chapel Hill, N.C. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von Fluor in Trinkwasser benutzen J. A. FRESEN, H. VAN GOGH und J. A. C. VAN PINXTEREN[1] einen Anionenaustauscher, um störendes Sulfat vom Fluorid abzutrennen. Die vom Austauscher gebundenen Anionen werden durch eine Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung vom p_H-Wert 9,2 getrennt, wobei diese Lösung nur das Fluorid eluiert. — *Vorschrift.* Man benutzt eine Schicht von 1 cm ⌀ und 15 cm Höhe von Dowex 1-X10 (50—100 mesh, Cl^--Form) und läßt durch diese 100—130 ml fluoriertes Trinkwasser (je nach dem zu erwartenden Fluorgehalt) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durchlaufen. Nach dem Auswaschen mit 10 ml dest. Wasser eluiert man mit 40 ml einer 0,1 n Lösung von Ammoniumchlorid, die mit Ammoniak auf p_H 9,2 gebracht ist. Man spült mit 10 ml dest. Wasser nach und füllt das Eluat auf 100 ml auf. Darin wird das Fluorid nach S. MEGREGIAN[2] bestimmt. Der Austauscher wird mit 50 ml 2 n Salzsäure regeneriert.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 33—40 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Utrecht (Holland). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. diese Z. **154**, 284 (1957). R. KLEMENT

Für die Bestimmung von Germanium in den Ammoniakwässern der Kokereien und Gaswerke eignet sich nach J. GOTTFRIED und V. JÁRA[1] das von S. TAKANA und K. SAITO[2] empfohlene Verfahren mit der Abänderung, daß die vorhandenen Sulfide und organischen Substanzen nicht mit Salzsäure-Kaliumchlorat, sondern mit Brom in alkalischem Medium oxydiert werden. Das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure reduziert und das Germanium aus der entstandenen Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure zuerst in Tetrachlorkohlenstoff und danach in Wasser[3]

aufgenommen. In der wäßrigen Phase wird das Germanium mit Phenylfluoron[4] photocolorimetrisch bestimmt. Das beschriebene Bestimmungsverfahren gibt für 10 bis 30 μg Ge relative Fehler von etwa $\pm 5\%$. Die Methode ist nicht allgemein anwendbar, da sich aus Ammoniakwässern von höherem Phenol- und Naphthalingehalt bei der Behandlung der Proben mit Brom schwer lösliche Bromderivate ausscheiden, die zwar kein Ge einschließen, jedoch bei der Lösungsmittelextraktion die Trennung der Phasen erschweren. — *Ausführung.* 50 ml der zu untersuchenden Ammoniakwasserprobe werden im Kjeldahl-Kolben mit 3 ml 20%iger NaOH-Lösung und 3 ml Brom versetzt, das Gemisch wird bis zur Klärung der Flüssigkeit (20—30 min) auf dem Sandbad erwärmt. Nach dem Abkühlen säuert man mit Ameisensäure schwach an und fügt von dieser Säure gegebenenfalls weitere Mengen bis zum Verschwinden der braunen Farbe der Lösung zu. Dann überführt man mit einer kleinen Menge Wasser in einen Scheidetrichter, versetzt dort mit 50 ml redest. Tetrachlorkohlenstoff und 215 ml konz. Salzsäure, kühlt und schüttelt 3—4 min. Nach Abtrennung der organischen Schicht wird die Extraktion nochmals mit 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wiederholt. Die vereinten organischen Extrakte werden mit wenig 9 n Salzsäure geschüttelt und dann zuerst mit 12 ml und danach mit 8 ml Wasser extrahiert. Die vereinten wäßrigen Extrakte werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml verd. Salzsäure (1:1) + 5 ml einer Lösung von Gummi arabicum + 15 ml Phenylfluoronlösung versetzt und nach Auffüllen und 30 min Stehen photometriert[4].

[1] Chem. Průmysl **9**, 471—472 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. anorg. Chem. Ustí n. L. (ČSR). — [2] Coal Tar (Japan) **7**, 456 (1955). — [3] Schneider, W. A., u. E. B. Sandell: Mikrochim. Acta (Wien) **26**, 263 (1954); vgl. diese Z. **144**, 362 (1955). — [4] Cluley, H. J.: Analyst **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954). M. Hřivnáč

Über einige neue Entwicklungen und aktuelle Probleme in der Metallanalyse berichtet R. M. Fowler[1] in einem gleichzeitig zurückblickenden und vorausschauenden Aufsatz. Am Beispiel der *Kohlenstoffbestimmung im Stahl* wird gezeigt, wie ein chemisches Verfahren, das 1920 zu den schnellsten Verfahren des Stahlwerkschemikers gehörte, heute zu einem der langsamsten geworden ist, weil bei der Bestimmung der meisten anderen Elemente große Fortschritte, z. B. durch Einsatz spektrographischer Verfahren oder der Röntgenfluorescenzspektralanalyse erzielt wurden. Die Bestrebungen zur weiteren Verkürzung der Analysenzeiten werden in der Metallurgie andauern. Abgegossene Metalle reagieren noch in der Pfanne und eine Vorrichtung zur Analyse geschmolzener Metalle würde dem Metallurgen die Möglichkeit geben, seine Erzeugnisse weiter zu verbessern. Es müßte die Möglichkeit geschaffen werden, Metalle im Vakuumofen zu analysieren. Hier werden zur Zeit immer noch „historische" Analysen geliefert, d. h. der Empfänger erhält die Analysen so spät, daß er keine metallurgischen Maßnahmen mehr ergreifen kann. An weiteren Beispielen der modernen Entwicklung wird die *Analyse der Gefügebestandteile in Stählen, Metallen, Zementen* usw. genannt, nicht nur der Menge sondern auch der Verteilung nach; weiter die *Analyse der hochreinen Metalle.* Die Aussichten der *Aktivierungsanalyse* und der *Massenspektrometrie* werden kurz erörtert. Verf. kommt zu dem Schluß, daß bei Fortsetzung des heutigen Trends der Chemiker, der ein Filter zu falten versteht, in 40 Jahren eine Seltenheit sein wird. Während der Analytiker bisher in allen Zweigen der Chemie bewandert sein mußte, muß er, um den Anforderungen von morgen zu genügen, in allen Zweigen der Physik arbeiten können.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1949—1951 (1959). Union Carbide Metals Co., Niagara Falls, N.Y. (USA). S. Eckhard

Zur Abtrennung des Bors aus Legierungen und anderen Substanzen durch Pyrohydrolyse erhitzen V. R. Wiederkehr und G. W. Goward[1] die Probe in einem Nickel- oder Platinschiffchen im Nickelrohr auf 1100° C und leiten 1,5 Std lang Wasserdampf mit einer solchen Geschwindigkeit darüber, daß die Kondensatmenge 1—3 ml/min beträgt. Das Kondensat wird in einem Becher aus Teflon, der 20 ml Wasser und so viel Alkalilauge enthält, daß die Lösung stets alkalisch ist, gesammelt. Die Bestimmung des Bors kann dann nach einer der üblichen Methoden vorgenommen werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2102—2103 (1959). Westinghouse Electric Corp. Pittsburgh, Pa. (USA). G. Denk

Über die Stickstoffbestimmung in Metallen durch Verbrennung in einem Hochfrequenzofen berichtet M. Tsuchiya[1]. Die vom Verf. empfohlene Apparatur ist eine Modifizierung der Vakuumschmelzmethode. Erhitztes Kupfer wird zur Entfernung von Sauerstoff und eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Falle zur quantitativen Kondensation von Wasserdampf und Kohlendioxyd verwendet. Die mit einer sehr wirksamen Quecksilberdiffusionspumpe versehene Apparatur ermöglicht die Durchführung einer Stickstoffbestimmung in etwa 30 min. — In weiteren Untersuchungen[2] überprüft Verf. die Brauchbarkeit verschiedener Flußmittel, wobei Kupferoxyd als am zweckmäßigsten ermittelt wurde. Die mit Kupferoxyd vermischte und im Sauerstoffstrom (50—200 Torr) erhitzte Metallprobe schmilzt und verbrennt bei den erreichten Temperaturen von 1500—1800° C vollständig. Stickstoffbestimmungen in *Stahl, Titan, Eisenlegierungen, metallischem Silicium* und *Siliciumlegierungen* konnten mit guten Ergebnissen durchgeführt werden.

[1] Jap. Analyst **8**, 723—728 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo (Japan). — [2] Tsuchiya, M.: Jap. Analyst **8**, 728—733 (1959).
H. Garschagen

Zur Bestimmung von Zinnspuren in Kupfer und dessen Legierungen verwenden H. J. G. Challis und J. T. Jones[1] seit Jahren mit Erfolg die *turbidimetrische Methode mit Phenylarsonsäure*[2]. Bei Zinngehalten unter 0,01% empfehlen die Verff. die Verwendung von *4-Hydroxy-3-nitro-phenyl-arsonsäure (I) als Reagens*[3]. Nur Eisen stört diese Bestimmungen. Die Eichkurven für die Bestimmungen stellt man aus zinnfreiem Kupfer durch Zugabe steigender Zinnmengen und dem entsprechenden Reagens her. — Arbeitsweisen für *Kupferlegierungen* sind für die Reagentien angegeben bei Zinngehalten von 0,01—0,4% und nicht mehr als 0,06% Fe (Phenylarsonsäure) und bis zu 2,0% Fe (4-Hydroxy-3-nitro-phenyl-arsonsäure). 0,01—0,03% Sn lassen sich bei Fe-Gehalten über 2% mit I bestimmen. 0,001—0,01% Sn in *Kupfer* bei Anwesenheit von nicht über 0,05% Fe sind mit I bestimmbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 58—67 (1959). I.C.I., Kynoch Works Witton, Birmingham (England). — [2] Anala R. Standards for Lab. Chemicals, 3rd Ed., S. 60 (London) 1944. — [3] Karsten, P., H. F. Kies u. J. J. Walraven: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 335 (1952); vgl. diese Z. **141**, 144 (1954). — Dozinel, Ch. M., u. H. Gill: Chemist-Analyst **45**, 105 (1956); vgl. diese Z. **158**, 371 (1957). Klaus Brodersen

Die Spektralanalyse von Siliciummessing untersuchte B. P. Paševkin[1]. Zink, Silicium und Phosphor werden mit Hilfe von Kontrollproben (Standards) bestimmt. Die übrigen Elemente interpoliert man photometrisch, und zwar werden die Gehalte an Pb, Sn, Mn, Sb, Bi, Fe und Al aus einem Spektrogramm ermittelt.

Das Verfahren weicht von den üblichen nicht ab. Die verwendeten Analysenlinien sowie Eichkurven werden tabellen- und diagrammförmig wiedergegeben, desgleichen Analysenwerte.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1468—1471 (1959) [Russisch]. O. Gautsch

Zur Bestimmung der kleinen Gehalte von Kupfer, Eisen und Blei im raffinierten metallischen Silber empfehlen W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska[1] das Ionenaustauschverfahren. Dazu wird die zu untersuchende Metallprobe in Salpetersäure gelöst und die Lösung durch Eindampfen und Verdünnen mit Wasser auf ungefähr p_H 2,5 gebracht. Man läßt diese Lösung durch eine mit einem Kationenaustauscher beschickte Säule fließen. Von den auf der Säule zurückgehaltenen Metallkationen wird durch nachfolgende Behandlung mit KCl-Lösung das Ag in wasserunlösliches AgCl übergeführt und auf diese Art auf der Säule fixiert[2]. Beim folgenden Auswaschen mit Ammoniumsalicylatlösung von fortschreitend wachsender Konzentration wird das Eisen in das Eluat übergeführt. Kupfer und Blei werden anschließend gemeinsam mit Salzsäure eluiert. Die Trennung dieser beiden Kationen voneinander erfolgt an einem Anionenaustauscher[3]. Cu geht quantitativ in das Eluat, während der beständige Bleichlorokomplex erst mit verd. Salpetersäure ausgewaschen wird. Die eigentliche Bestimmung von Fe, Cu und Pb wird in den einzelnen erhaltenen Eluaten polarographisch ausgeführt. — *Arbeitsweise.* a) Trennung: Die Kationitsäule von 20 cm Höhe und 0,7 cm ⌀ enthält den in Wasser gequollenen, stark sauren Kationenaustauscher Wofatit KPS-200 (Korngröße 0,06—0,075 mm) in der NH_4^+-Form. Die Strömungsgeschwindigkeit des Eluats von dieser Säule soll 40 ml/Std betragen. Man gibt 2—3 ml der zu untersuchenden Lösung auf die Säule, deren oberen Teil man mit einem Streifen von feuchtem Filtrierpapier umwickelt (zur Wärmeabfuhr bei der AgCl-Fällung und zum Schutz des ausgefällten Silberchlorides vor Lichtzutritt). Dann läßt man 10 ml 1 n KCl-Lösung durch die Säule fließen. Anschließend eluiert man Eisen mit wäßriger Ammoniumsalicylatlösung von fortschreitend wachsender Konzentration (0,2 → 0,3 → 0,4 n) (Gesamtmenge des Eluats 100 ml). Es folgt die Elution von Cu + Pb mit Salzsäure zunehmender Konzentration (1,2 → 2,4 → 4,8 n) (Gesamtmenge des Eluats 60 ml). Die Auftrennung der gebildeten Chlorkomplexe dieser beiden Kationen wird an einer Anionitsäule von 7 cm Höhe und 0,5 cm ⌀ erzielt, die mit dem Anionenaustauscher Wofatit 150-L in der Cl^--Form (Korngröße 0,09—0,1 mm) gefüllt ist, der vorher mit verdünnter Salzsäure (1:1) gequollen wurde. Nach Aufbringen der Cu-Pb-Lösung wird die Säule mit 2,5 n Salzsäure durchgewaschen, um das Kupfer vollständig in das Eluat überzuführen. Das zurückgebliebene Blei wird aus der Säule mit 0,001 n Salpetersäure ausgewaschen. — Zur Regenerierung wäscht man die Kationitsäule mit Ammoniak und Natronlauge bis zum Verschwinden der Ag-Reaktion im Eluat. Zum Regenerieren der Anionitsäule genügt Durchfließen von verdünnter Salzsäure (1:1). — b) Polarographie: Das saure, Cu enthaltende Eluat wird mit Ammoniak neutralisiert und mit weiterem Ammoniak auf eine Ammoniak-Konzentration von ungefähr 1 Mol/l gebracht. Die Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt und polarographiert. Die das Fe und das Pb enthaltenden Eluate werden zuerst am Wasserbad zur Trockne abgedampft. Das zurückgebliebene $PbCl_2$ wird in 1 n KNO_3-Lösung (mit HNO_3 bis p_H 2,5 angesäuert) gelöst und nach Auffüllung im Meßkolben polarographiert. Das im Abdampfrückstand verbliebene Fe-Salicylat wird in 1 n Ammoniak gelöst und nach Auffüllung im Meßkolben polarographiert. Von den dabei erhaltenen 4 Reduktionswellen ist die zuletzt erscheinende Stufe (Halbwellenpotential etwa −1,5 V) zur Messung geeignet; sie ist gut entwickelt, gegen Änderungen der Konzentration von Ammoniumsalicylat und Ammoniak unempfindlich.

Die Stufenhöhe ist der Fe-Konzentration proportional. — Nach dem beschriebenen Verfahren können Gehalte von annähernd 0,006—0,01% Fe, 0,02 bis 0,05% Cu und von 0,003% Pb im raffinierten Silbermetall mit relativen Fehlern von 4% (für Fe) und 10% (für Cu und Pb) erfaßt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 409—415 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Warszawa (Polen). — [2] Gapon, T. B., u. E. N. Gapon: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **60**, 401 (1948). — [3] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 17 (1955).

M. Hřivnáč

Ein Verfahren zur quantitativen Spektralanalyse von als Flugzeugmaterial dienenden Magnesiumlegierungen hat J. Fijalkowski[1] in Anlehnung an Arbeiten anderer Autoren[2] entwickelt. Das zu untersuchende Material wird in elektrischem Funken (Feussner-Generator: Spannung 10600 V, Intensität 1,8 A, Kapazität 3500 pF, Selbstinduktion 0,08 mH) zwischen 3 mm voneinander entfernten Elektroden (untere Elektrode: die zu analysierende Probe; Hilfselektrode: Magnesiumstab 9 mm ⌀) zur Emission gebracht und das Spektrum durch den 0,025 mm-Spalt eines Quarzspektrographen von mittlerem Dispersionsvermögen bei 60 bis 90 sec Expositionszeit (Vorfunken 45 sec) aufgenommen. Die Spektrogramme werden mit Hilfe der Technik des inneren Standards (in diesem Falle Mg) photometrisch ausgewertet; diese Arbeitsweise erlaubt, die üblichen Beimengungen (Al, Zn, Mn, Si, Cu) genau zu bestimmen und über den Gehalt an Verunreinigungen (Fe, Ni) Schätzungen zu machen. Die Auswertung der Spektrogramme erfolgt mit Hilfe der folgenden analytischen Linien (Wellenlängen in Å): Al 3082,16/Mg 3329,93, Zn 3345/Mg 3329,93 und Zn 3302/Mg 3073,99, Mn 2949,21/Mg 3073,99, Si 2516,12/Mg 3073,99, Cu 3247,54/Mg 3329,93, Fe 2382,04/Mg 3073,99 und Ni 3414,77/Mg 3073,99. Die erreichbaren Genauigkeiten der Bestimmung betragen für Al ± 4,5%, für Zn ± 4,4%, für Mn ± 6,2%, für Cu ± 5,3% und für Si ± 8,9% relativ. — Zur Herstellung der Standardproben wird die zu untersuchende gepulverte Legierung mit bekannten Mengen der zu bestimmenden Elemente (Al, Zn, Mn, Cu, Si, Fe, Ni) versetzt, das erhaltene Gemisch wird zusammengeschmolzen und in Form eines Zylinders von 120 mm ⌀ und 200 mm Höhe abgegossen. Aus diesem werden Stäbe von 11 mm ⌀ gepreßt. Die Stäbe mit stufenweise geändertem Gehalt eines Bestandteils stellen eine Standardreihe dar, mit der die Spektren der unbekannten zu untersuchenden Magnesiumlegierung verglichen werden. Der Homogenität und auch der Mikroporosität der Standardlegierungen muß höchste Aufmerksamkeit gewidmet werden; Schwierigkeiten in dieser Hinsicht ergeben sich bei der Einführung von mehr als 0,06% Eisen in die Legierungen, besonders bei erhöhtem Gehalt des Grundmetalls an Mangan.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 455—461 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Flugwesen, Warszawa (Polen). — [2] Averbach, B. L.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 341 (1945). — Puenzieux, J.-P.: Helv. chim. Acta **34**, 615 (1951); vgl. diese Z. **132**, 48 (1953). — Suchienko, K. A., u. B. C. Krasilščikov: Zavodskaja Laborat. **15**, 1125 (1945).

M. Hřivnáč

Über die Phasenanalyse von Produkten und Zwischenprodukten der metallurgischen Zinkerzeugung berichten S. G. Trofimova und M. A. Abdeev[1]. Ein aus chemisch reinen Oxyden hergestelltes Zinkferrit ($ZnO : Fe_2O_3 = 1:1$) löst sich nach den durchgeführten Versuchen bei 100° C in einem Gemisch von 1 n Salz- und 3 n Orthophosphorsäure, während Zinksulfid (natürliches Sphalerit) nur zu 3%, bezogen auf die Einwaage in Lösung geht. Gemische von Zinkferrit und Zinksulfid werden zur Trennung 1,5 Std bei 100° C mit dem Säuregemisch behandelt. — *Die vollständige Phasenanalyse von Schlacken, Agglomeraten* u. ä. kann folgendermaßen durchgeführt werden: Zunächst behandelt man die Einwaage

der Probe mit Wasser, wobei *Zinksulfat* in Lösung geht. Aus dem Rückstand wird mit ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung (Muspratt-Gemisch) innerhalb 2 Std bei 70° C das *Zinkoxyd* herausgelöst. Der neue Rückstand wird 1 Std mit 30%iger Essigsäure gekocht. Dabei löst sich *Zinksilicat*. Der ungelöste Rest wird zur Bestimmung von *Zinkferrit* mit einem Gemisch von 3 n Orthophosphorsäure und 1 n Schwefelsäure 1,5 Std unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Man filtriert in einen 200 ml-Meßkolben, wäscht mit heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser, füllt mit Wasser zur Marke auf und entnimmt 10 ml, die man in einem 100 ml-Meßkolben mit der Grundlösung (siehe unten) zur Marke auffüllt. Nach 5—7 min polarographiert man das Zink mit der Galvanometerempfindlichkeit $^1/_{100}$ oder $^1/_{200}$. Aus dem von Zinkferrit befreiten Rückstand wird schließlich das *Zinksulfid* mit Essigsäure und Wasserstoffperoxyd herausgelöst. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen, daß das beschriebene Verfahren die einzelnen Bestandteile mit der ausreichenden Genauigkeit von 7—8% erfaßt. — *Grundelektrolyt.* Man stellt 2 Lösungen her, die unmittelbar vor Gebrauch im Verhältnis 700 ml Lösung 1 zu 300 ml Lösung 2 gemischt werden. Lösung 1 enthält 200 ml gesätt. NH_4Cl-Lösung, 250 ml 25%ige Ammoniaklösung und 250 ml Wasser. Lösung 2 ist ein Gemisch von 100 ml gesätt. Natriumsulfitlösung, 100 ml Wasser und 100 ml 1%iger Gelatinelösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1443—1445 (1959) [Russisch]. Metallurg. Inst. Akad. Wiss. d. Kazakstanischen SSR, Altai. O. Gautsch

Die spektrographische Bestimmung kleiner Mengen Antimon und Zinn in Blei empfehlen J. Downarowicz und Z. Zagórski[1] nach vorheriger Anreicherung der zu bestimmenden Metalle durch Mitfällung mit Mangandioxyd[2] vorzunehmen. Der erreichbare Anreicherungsgrad beträgt etwa 200. Man kann 0,1—0,001% Sb mit der Genauigkeit von $\pm$ 12% relativ, 0,1—0,0005% Sn mit $\pm$ 20% Streuung erfassen. Obwohl die bei der benutzten Fällungsreaktion (Reduktion der MnO_4^--Ionen durch Mn^{2+}-Salze) sich bildenden MnO_2-Niederschläge sehr verschiedene Mengen Wasser enthalten und auch einen bestimmten Bleigehalt aufweisen, bleibt ihr Mangangehalt bei Fällung unter gleichen Versuchsbedingungen praktisch gleich, und auch in der mitgefällten Bleimenge bestehen keine Abweichungen. — *Ausführung.* Zur Herstellung der Standardproben löst man 160 g spektralreines Bleinitrat in 500 ml Wasser und fügt Ammoniak bis zur bleibenden Trübung zu, die man in der kleinstmöglichen Menge Salpetersäure wieder löst. Man versetzt dann mit den gewünschten Mengen von Sb- bzw. Sn-Standardlösungen, ferner mit 5 ml 8%iger $Mn(NO_3)_2$-Lösung und nach Erwärmen der Flüssigkeit mit 3 ml 1 n $KMnO_4$-Lösung. Man kocht auf, fügt noch 3 ml 1 n $KMnO_4$-Lösung zu und kocht nochmals bis zum Zusammenballen des Mangandioxydniederschlages, der abfiltriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Bleireaktion im Filtrat gewaschen wird. Aus diesem Filtrat wird durch Aufkochen mit 2 ml 8%iger $Mn(NO_3)_2$- und 3 ml 1 n $KMnO_4$-Lösung wieder manganige Säure gefällt, die wie oben abfiltriert und gewaschen wird. Die beiden Niederschläge werden bei 130—140° C getrocknet, dann gemeinsam in einer Achatschale 30 min verrieben und zum Schluß im Verhältnis 1:1 mit spektralreinem Kohlenstoff auf die von H. C. Harrison und C. C. Ralph[3] angegebene Art zu einer Pastille gepreßt, die unmittelbar in die Kohleelektrode eingeführt werden kann. Der Wechselstrombogen zwischen dieser Elektrode und der zweiten Kohleelektrode im Abstand 2,5 mm hat eine Intensität von 6 A. Die Expositionszeit beträgt 30 sec bei der Spaltbreite 0,030 mm eines Quarzspektrographen mittlerer Dispersion. Zur Auswertung dienen die Linienpaare Sb 2878/Mn 2914 bzw. Sn 2863/Mn 2914 für Sb- und Sn-Konzentrationen von 0,01—0,1% und Sb 2311/Mn 2305 bzw. Sn 2355/Mn 2473 für Sb-Konzentrationen

von 0,001—0,01% und Sn-Konzentrationen von 0,0005—0,01%. — *Zur Analyse einer unbekannten Bleiprobe* werden 100 g des zu untersuchenden Materials in Salpetersäure gelöst; aus dieser Lösung wird auf die beschriebene Art das Mangandioxyd gefällt, das wie angegeben weiterbehandelt wird. — Die beschriebene Methode kann auch zur *Ermittlung geringer Antimon- und Zinnmengen in metallischem Kupfer, Zink oder Cadmium* mit Erfolg benutzt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 445—454 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentrallab. f. Akkumulatoren u. Batterien, Poznań (Polen). — [2] Blumenthal, H.: diese Z. **74**, 33 (1928). — [3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 466 (1943).

M. Hřivnáč

Spektralanalytische Bestimmung von Eisenbeimengungen in Titanspänen. V. V. Gusarskij und I. A. Kuzovlev[1] benutzen dazu einen in der Literatur[2] beschriebenen Analysenstandard bestimmter Maße und Oberfläche. Beide Parameter können nach Literaturangaben einen großen Einfluß auf die Schwärzung der Linien im Funkenspektrum (220 V, 2 A) ausüben. Verff. haben die Titanspäne auf einer Kohlenelektrode abgefunkt und die Linien Fe 2599,40 und Ti 2555,99 Å ausgemessen. Dabei zeigt es sich, daß die Massen der Proben, soweit sie über 0,35 g liegen, die Schwärzung nicht mehr beeinflussen. Der relative Analysenfehler beträgt $\pm 7{,}2\%$. Kleinere und dünnere Späne ergeben zu geringe Analysenbefunde.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1464—1465 (1959) [Russisch]. — [2] Moiseeva, K. A., K. A. Suchenko, S. I. Mladenceva u. A. B. Aksenova: Zavodskaja Laborat. **23**, 1316 (1957).

O. Gautsch

Eisen, Stahl. *Die quantitative Spektralanalyse von Silicium in unberuhigtem Kohlenstoffstahl* untersuchen A. H. Gavrjutina und M. V. Uzljuk[1]. Für den Bereich von 0,01—0,1% Si werden die Spektrogramme visuell photometriert, ähnlich wie beim Steeloskop. Als Gegenelektrode im Gleichstrombogen dient Kupfer, als Analysenlinien werden die Linien bei 2883,73, 2877,30 und 2880,75 Å verwendet. Diese Schnellmethode liefert nur Anhaltswerte.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1478 (1959) [Russisch]. Metallurg. Werk, Dnjeprovsk (UdSSR).

O. Gautsch

Bestimmung von Zirkoniumspuren im Stahl. H. Amano[1] hat unter Verwendung des radioaktiven Isotops ^{95}Zr als Indicator vier Trennungsmethoden des Zirkoniums von Eisen auf ihre Brauchbarkeit untersucht, nämlich die Phosphat-, Arsenat-, basische Selenit- und Mandelatmethode. Die Versuche zeigen, daß die Mandelatmethode immer zu niedrige Zirkoniumwerte liefert, während nach den anderen Methoden das Zirkonium wohl vollständig gefällt wird, aber beträchtliche Mengen Eisen mitreißt. Bei doppelter Fällung sind die Trennungsergebnisse nach der Phosphat- und Arsenatmethode befriedigend, die Verfahren werden dadurch aber umständlich. Deshalb hat Verf. auch die Abtrennung des Eisens durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode und durch Ionenaustausch überprüft. Die Elektrolyse bewährt sich sehr gut, dagegen geben sowohl Kationenaustauscher (Amberlite IR-120) als auch Anionenaustauscher (Amberlite IRA-40) unbefriedigende Resultate. Von den üblichen Bestandteilen der Zirkoniumstähle (Ni, Cr, Ti, Al, Mo, V, W, P) stört Al nie, die Störung durch Ti wird durch Zusatz von H_2O_2 beseitigt, Mo und V werden mit Lauge abgetrennt. — Als beste Methode zur *Zirkoniumbestimmung im Stahl* wird auf Grund der Versuche folgende Arbeitsweise empfohlen: Man löst 5 g Stahl in 50 ml 6 n Schwefelsäure und zersetzt die Carbide und Nitride durch tropfenweisen Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Hierauf wird bis zur Nebelbildung abgeraucht, der Rückstand mit Wasser zu einem Volumen von 100 ml

verdünnt und die Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wird unter Verwendung von 40 ml Quecksilber als Kathode bei 5 Amp. elektrolysiert. Aus der verbleibenden Lösung fällt man Zr, Ti und Al mit Natronlauge, filtriert, löst den Niederschlag in Schwefelsäure und bringt die Lösung auf ein Volumen von 100 ml und eine Konzentration von 3 n Schwefelsäure. Dann fügt man 3 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, fällt das Zirkonium mit Diammoniumphosphatlösung, filtriert, wäscht mit 5%iger Ammoniumnitratlösung, erhitzt auf 900—1000° C und wägt als Zirkoniumpyrophosphat.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 296—303 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. LISELOTT JOHANNSEN

Die Bestimmungsmethoden von Niob und Tantal im Stahl hat H. AMANO[1] unter Verwendung der radioaktiven Isotopen ^{95}Nb und ^{182}Ta als Indicatoren überprüft. Am besten bewährt sich die hydrolytische Abtrennung von Nb und Ta mit Überchlorsäure in Gegenwart von Kieselsäure. In der von Eisen befreiten Lösung wird die Summe aus Nb und Ta mit Kupferronlösung radiochemisch mit ^{182}Ta als Indicator titriert. Die Trennung mittels der Ionenaustauschermethode bringt keine Verbesserung mit sich. Fe, Mn, Mo, Zr stören die Fällungsmethode nicht, die Störung durch V und W kann durch Behandeln des Niederschlages mit NH_4OH vermieden werden. — *Ausführung.* Man löst 5—10 g der zu untersuchenden Probe in 20 ml Königswasser unter allmählichem Erwärmen, fügt 10 ml Überchlorsäure zu, raucht ab bis zur Nebelbildung und bringt durch Zugabe von 50 ml gesätt. SO_2-Lösung und heißem Wasser auf ein Volumen von 150—200 ml. Der Niederschlag wird schnell abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen (bei Gegenwart von V oder W einige Male mit 30 ml 7 n Ammoniak behandelt). Niederschlag und Filtrierpapier werden sodann im Platintiegel geglüht, abgekühlt und zur Entfernung der Kieselsäure mit wenig Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Dann fügt man 50 ml einer 10%igen Oxalsäurelösung und 10 ml Schwefelsäure zu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Von dieser Lösung pipettiert man Anteile von je 5 ml in je 1 Zentrifugenröhrchen, fügt 5 ml radioaktive Indicatorlösung (siehe unten) zu und gibt in jedes Zentrifugierröhrchen 0,1%ige wäßrige Standard-Kupferronlösung in abgestuften Mengen zwischen 0,5 und 8 ml zu. Man füllt zu 18 ml mit Wasser auf, stellt einige Minuten in ein Wasserbad von 80° C und zentrifugiert 2 min mit 3000 U/min. Von der überstehenden Lösung pipettiert man 5 ml ab und mißt die Aktivität (die Indicatormenge zieht man ab). Der Äquivalenzpunkt ergibt sich im Diagramm Milliliter Kupferronlösung-Impulszahl als Schnittpunkt zweier Geraden. — *Radioaktive ^{182}Ta-Lösung.* Bestrahltes ^{182}Ta (Ta-Draht) wird zur Abtrennung des Wolframs, das durch ^{182}Ta-Zerfall entsteht, in Fluß- und Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird abgeraucht, abgekühlt, mit Oxalsäurelösung aufgenommen, abfiltriert und durch Zusatz weiter Oxalsäurelösung auf die Konzentration 3,6 n Schwefelsäure und 2% Oxalsäure eingestellt. 1 ml enthält etwa 0,36 mg Ta.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 304—316 (1959). Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals. LISELOTT JOHANNSEN

Über die Spektralanalyse der Schlacken von Nichteisenmetallen berichten N. L. FIŠKOVA und M. M. RYSINA[1]. Die mit Hilfe von Standardgemengen (SiO_2, FeO, CaO, Al_2O_3) zu analysierenden Schlacken (meist Bleischlacken) werden in Form von Pulvern, gemischt mit Kupfer im Verhältnis 1:3, angeregt. Diese Methode eignet sich nur für Schlacken definierter Zusammensetzung. Einen breiteren Anwendungsbereich weist die Analyse von Lösungen auf, die man durch alkalischen Aufschluß der Proben und anschließendes Lösen in Salzsäure und Wasser erhält.

Nach Zugabe von Wismutnitrat als inneren Standard bringt man aliquote Teile der Lösung in einen Fulgurator und regt sie an. Wichtig ist das Einhalten einer Vorfunkzeit von 30 sec. Die Auswertung der photographischen Spektren wird an Hand von Schwärzungskurven vorgenommen, wobei folgende Analysenlinien verwendet werden: Al 3092,71, Si 2881,58, Ca 3158,87, Fe 2749,32, Bi 3067,72 Å.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1459—1461 (1959) [Russisch]. Buntmetallwerk, Podolj (UdSSR). O. Gautsch

Eine manometrische Bestimmungsmethode von Calcit und Dolomit im Boden und in Kalkgesteinen, schlagen S. I. M. Skinner, R. L. Halstead und J. E. Brydon[1] vor. Beim Lösungsvorgang der Minerale im Überschuß von Salzsäure ergeben sich 2 verschiedene Lösungskurven, wenn man die von Dolomit einerseits und die von Calcit andrerseits entwickelten Kohlendioxydmengen in kurzen Zeitabständen mißt und die entsprechenden Werte äquivalent dem noch unzersetzten Carbonat logarithmiert als Funktion der Zeit aufträgt. Da sich Dolomit bekanntlich wesentlich langsamer als Calcit in Salzsäure löst, kann man bei einem Gemisch beider Minerale aus dem linear verlaufenden Teil der Kurve ab 30—60 sec, der nur noch den Lösungsvorgang des Dolomits anzeigt, durch Extrapolation bis zur Zeit 0 den Gehalt des Gemisches an Dolomit zu Beginn des Lösungsvorganges bestimmen. Der Gehalt des Gemisches an Calcit läßt sich dann als Differenz aus der Gesamtmenge des entwickelten Kohlendioxyds und dem Gehalt des Gemisches an Dolomitkohlendioxyd berechnen. — *Arbeitsweise.* Entsprechend dem Vorschlag von S. I. M. Skinner und R. L. Halstead[2] läßt man eine Wachspapierschale (35 g) mit soviel carbonathaltigem Gestein (100 mesh Sieb) oder Boden (0,5 mm) in einem 700 ml-Weithalskolben auf 30 ml 4 n Salzsäure schwimmen, daß beim Lösungsvorgang ein Enddruck an Kohlendioxyd von 70—80 mm Quecksilber entsteht. Der Weithalskolben befindet sich in einem Wasserbad von 25° C an einem Burrell-Schüttler angeklemmt und ist durch einen doppelt gebohrten Gummistopfen mit durchgestecktem Thermometer verschlossen und mittels Glasrohr mit dem Manometer verbunden. Nach Nulleichung des Manometers setzt man den Schüttler in Betrieb und liest in bestimmten Zeitabständen den Druck (H_t) ab bis der Enddruck ($H\ \infty$) erreicht ist. Dann trägt man die Werte log ($H\ \infty - H_t$) als Funktion der Zeit in einer Kurve auf. Die nach 60 sec linear gewordene Kurve extrapoliert man bis zur Zeit 0 und erhält den Wert (H_D), welcher dem Dolomitcarbonat entspricht. Der Wert für das Calcitcarbonat läßt sich aus $H\ \infty - H_D$ berechnen. Aus den Kohlendioxyddrucken, die man sich mit einer Reihe gewogener Mengen von Calciumcarbonat erstellt, liest man die Kohlendioxydgewichte ab und rechnet auf Dolomit bzw. Calcit nach dem theoretischen Gehalt an Kohlendioxyd der Minerale von 47,73 bzw. 43,97% um.

[1] Canad. J. Soil Sci. **39**, 197—204 (1959). Dept. Agric., Ottawa, Ont. (Canada). — [2] Canad. J. Soil Sci. **38**, 187 (1958). W. Grütz

Für die spektrographische Bestimmung von Germanium in Zinkerzen und in Produkten ihrer metallurgischen Aufarbeitung empfiehlt S. Witkowska[1] zwei Arbeitsweisen. Für die aufgearbeiteten Erze und die schwefelfreien Hüttenhalbprodukte eignet sich die „Pastillenmethode", bei der die fein gepulverte Probe in Tablettenform gepreßt wird und die Tablette dann im elektrischen Bogen bei immer gleicher Expositionszeit verdampft wird. Infolge der einheitlichen Zusammensetzung der Materialien ergeben sich gut reproduzierbare Spektren. Für die Roherze, gerösteten Zinksulfide bzw. -oxyde und die Hüttenabfallprodukte, die meist mit Schwefel verunreinigt sind, ist dagegen nur die Methode der sogenannten Gesamtenergie der Spektralbestrahlung[2] unter Verwendung von synthetisch

zubereiteten Standardproben anwendbar; bei dieser Methode wird die Emissionsenergie des zu bestimmenden Elements als Produkt der Intensität der gewählten analytischen Linie und der Expositionszeit, in der die ganze Masse dieses Elements zur Emission gebracht wird, ausgedrückt und zur quantitativen Auswertung der Spektrogramme herangezogen. — *Ausführung.* Zur Bereitung der Standardproben stellt man aus reinen Komponenten ein synthetisches Zinkerz her, dessen Zusammensetzung dem Durchschnitt der zu verarbeitenden Zn-Erze entspricht. Zu je 100 g dieses Grundmaterials werden gemessene Mengen GeO_2-Lösung in 10%iger Kalilauge zugesetzt, um eine geeignete Konzentrationsabstufung (0,001%, 0,005%, 0,01%, 0,025% und 0,05% Ge) der Standarde zu erhalten. Das entstandene Gemisch wird bei 105° C getrocknet und dann 3 Std lang mechanisch verrieben. — *a) Pastillenmethode.* Die Einwaage von 0,45 g des Standards bzw. der zu untersuchenden Probe wird mit 0,05 g eines 0,5% Bi (innerer Standard) enthaltenden Graphits vermischt und nach Homogenisierung in 6 mm dicke Tabletten gepreßt. Die Tablette dient als untere Elektrode. In 1,5 mm Abstand befindet sich ein zugespitzter spektralreiner Kohlestab (5 mm ⌀) als obere Elektrode. Zur Anregung dient ein Wechselstrombogen von 4,5 A, das Spektrum wird durch den 0,008 mm-Spalt eines Quarzspektrographs von mittlerem Disperionsvermögen bei Expositionszeit von 30 sec aufgenommen. Die Spektrogramme werden am Mikrophotometer ausgewertet. In Anwesenheit von Indium wird das Linienpaar Bi 2938,30/Ge 2709,626 Å verwendet, für indiumfreie Proben dient das Paar Bi 2938,30/Ge 3039,064 Å. Der Hintergrund wird nicht in Betracht gezogen, indem man ihn durch Benutzung einer Blende von 5 mm bei der Aufnahme des Spektrums eliminiert. — *b) Methode der Gesamtenergie.* Die Einwaage von 30 mg der zu untersuchenden Probe wird mit einem 2% Bi enthaltenden Graphit im Mengenverhältnis von 9:1 vermischt und in einen Graphittiegel (⌀ 2,5 mm, Tiefe 4 mm, Wandstärke 0,5 mm) eingefüllt. Der Tiegel dient als Elektrode und wird im Wechselstrombogen von 6 A Intensität gemeinsam mit der Probe verbrannt. Der Hintergrund muß berücksichtigt werden und die Aufnahme an sehr harte Platten erfolgen. Die Gestalt der Eichkurve für die gewählten analytischen Linien Bi 2897,98 Å/Ge 2651,178 Å ist regelmäßig. Im Konzentrationsbereich von 0,001—0,05% Ge ergibt die „Pastillenmethode" auf $\pm 6{,}2\%$, die zweite Methode auf $\pm 15{,}0\%$ (relativ) reproduzierbare Werte.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 471—475 (1959) [Polnisch]. Inst. f. Nichteisenmetalle, Gliwice (Polen). — [2] Slavin, M.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 407 (1938). M. Hřivnáč

Zur quantitativen Spektralanalyse von Bauxit empfehlen V. Kriváň und M. Matherny[1] die Lösungs-Spektrographie unter Verwendung der rotierenden Scheibenelektrode[2]. Dadurch können die mit der Inhomogenität der zu analysierenden Proben verbundenen Schwierigkeiten, die bei den spektralanalytischen Verfahren unter Verwendung der üblichen Technik (Probe in Form einer gepreßten Tablette) auftreten, weitgehend beseitigt werden. Das entwickelte Spektralverfahren erlaubt die Makrokomponenten der Bauxite (Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2) mit einem $\pm 1{,}34\%$igen (für Al_2O_3), $\pm 2{,}3\%$igen (für Fe_2O_3), $\pm 3{,}1\%$igen (für SiO_2) und einem $\pm 4{,}7\%$igen (für TiO_2) relativen Fehler unter Verwendung von Ni als innerem Standard zu bestimmen. — *Arbeitsweise.* Zur Überführung in die Lösung werden 0,2 g der bei 110° C getrockneten und auf die Korngröße von $< 0{,}08$ mm gebrachten Bauxitprobe mit der 10fachen Menge eines Soda/Borax-Gemisches (1:1,85) bis zur Klärung der Schmelze zusammengeschmolzen. (Die Mengenverhältnisse Probe-Aufschlußgemisch sind stets genau gleichzuhalten, da sie die Viscosität der Lösung bestimmen, die wiederum für die Reproduzierbarkeit

der mit der rotierenden Scheibe erhaltenen Werte maßgebend ist.) Nach Abkühlung wird die Schmelze bei 70—80° C in einem Gemisch von 40 ml 30%iger Citronensäure- und 10 ml 20%iger Natriumcitratlösung aufgelöst und die entstandene Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden mit 2 ml 25%iger Nickelnitratlösung versetzt und in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Die Standardlösungen für jedes zu bestimmende Element werden aus reinen Al-, Fe-, Si- und Ti-Oxyden gleichartig vorbereitet. Für die Messung wurden folgende Linienpaare ausgewählt: Al 3082,2/Ni 3054,3, Fe 2598,4/Ni 2545,9, Si 2881,6/Ni 3054,3 und Ti 3088,0/Ni 3054,3 Å. Die Standard- bzw. Probelösung wird zwischen zwei Kohleelektroden (die untere in Form einer rotierenden Scheibe, 5 U/min; Elektrodenabstand 2,5 mm) mit Hilfe eines Feussner-Funkengenerators (Spannung 200 V, Intensität 2,5 A, Kapazität 9000 pF, Selbstinduktion 0,08 mH) angeregt. Das Spektrum wird durch den 0,02 mm-Spalt eines Spektrographen bei 180 sec-Expositionszeit (45 sec Vorfunkzeit) aufgenommen Zwischen der Schwärzungsintensität der Analysenlinien und dem Gehalt der Probe an den zu bestimmenden Oxyden besteht lineare Abhängigkeit.

[1] Chem. Zvesti **13**, 796—802 (1959) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Hochsch., Bratislava (ČSR). — [2] Pieruccini, M., u. L. Barbati-Silva: Nuovo Cimento **1940**, 275. M. Hřivnáč

Eine einfache Bestimmung von Uran in Graphit beschreibt R. N. Rogers[1]. Die Methode besteht in der Oxydation von kohlenstoffreichem Material (z. B. mit Uran beladenen Graphit-Brennstoff-Elementen) und der direkten Colorimetrie der erhaltenen Lösung. Es wird nach folgender *Arbeitsvorschrift* verfahren: Die Probe, die 50—400 mg Uran enthält, wird in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben eingewogen und 25 ml einer Säuremischung aus gleichen Teilen konz. Salpetersäure, 70%iger Perchlorsäure und konz. Schwefelsäure zugegeben. Auf den Kolben setzt man einen Spritzerfänger, stellt ihn unter einen „Nebelsammler[2]" und erhitzt, bis sich weißer Nebel entwickelt. Wenn nötig, werden gelegentlich 5—10 ml Portionen Perchlorsäure zugegeben. Hat sich der Graphit gelöst, läßt man abkühlen, verdünnt und filtriert von eventuell ausgeschiedener Kieselsäure ab. Die Lösung wird auf 50 ml mit Wasser aufgefüllt und die Absorption bei 420 nm gegen Wasser gemessen. Nach dem Oxydieren und Verdünnen soll der Gehalt an Schwefelsäure größer als 10% sein. Uranylnitrat-Standardlösungen sollen den Konzentrationsbereich 10^{-4} bis $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ^{238}U überstreichen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2071—2072 (1959). Univ. Calif., Sci. Lab., Los Alamos, N.M. (USA). — [2] Smith, G. F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 397 (1953); vgl. diese Z. **142**, 131 (1954). H. Haug

Eine rasche photometrische Bestimmung von Fluorid in Silicatmineralien gründen N. Shimoda und N. Kuriyama[1] auf die Schwächung der Farbintensität von Eisen(III)-rhodanidlösungen durch Fluorionen. Das Verfahren eignet sich für Mengen von 0,1—1 mg F^- in 100 ml, die Fehler betragen je nach der Fluormenge 20—2%. Gegenüber der gravimetrischen Analyse wird nur $^1/_{10}$ an Substanzmenge gebraucht.

[1] Jap. Analyst **8**, 743—745 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kushiro, Hokkaido (Japan). G. Denk

Eine Methode zur Bestimmung von Chlor in Silicaten beschreiben L. C. Peck und E. J. Tomasi[1]. — *Arbeitsweise.* 0,5 g des pulverisierten Materials werden in einem 25 ml-Platintiegel mit 5 g einer Mischung von 700 g Natriumcarbonat, 200 g Zinkoxyd und 100 g Magnesiumcarbonat vermischt. Der Tiegel wird in einem vorher auf 800° C geheizten elektrischen Ofen 30 min lang erhitzt. Nach dem Abkühlen zerdrückt man den Sinterkuchen unter Zugabe von wenig Wasser, überführt mit

etwa 20—30 ml Wasser in ein 50 ml-Becherglas und läßt über Nacht stehen. Die Lösung wird in ein 150 ml-Becherglas durch ein 7 cm-Filter filtriert. Der Rückstand wird 2 mal unter Dekantation mit kleinen Mengen 1%iger Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit der gleichen Lösung auf das Filter gebracht und dort 10 mal mit der Waschlösung gewaschen. Das Filtrat wird auf 90 ml verdünnt, mit 3 Tr. 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und vorsichtig mit 10 ml Salpetersäure versetzt. Der größte Teil des Kohlendioxyds wird durch Rühren entfernt. Dann wird die Lösung mit 1 ml einer frisch bereiteten 10%igen Natriumnitroprussiatlösung versetzt und in den Strahlengang der Titrationsapparatur (siehe unten) gestellt. An die Stelle der Vergleichslösung kommt ein 150 ml-Becherglas, in dem 10 ml der Standard-Trübungslösung auf 100 ml verdünnt und gemischt wurden. Die Probelösung wird in einem dunklen Raum bei eingeschalteter Beleuchtung der Titrationsapparatur mit 0,01 n Quecksilbernitratlösung aus einer 10 ml-Bürette titriert. Nach jeder Zugabe wird gerührt und vor erneuter Zugabe gewartet, bis die Intensität des Lichtstrahles in der Untersuchungslösung auf die des Strahles in der Vergleichslösung abgeklungen ist. Der Endpunkt ist erreicht, wenn durch Zugabe eines Tropfens der Lichtstrahl deutlich heller als der in der Vergleichslösung wird und seine Intensität nach 1 min Rühren nicht abnimmt. Bei allen Filtrationen werden feinporige Filter verwendet. Ein Blindwert der Chemikalien muß ermittelt und berücksichtigt werden. Die Titrationseinrichtung besteht aus einem Aluminiumblock auf einer Stativplatte. Im Block befinden sich zwei senkrechte Bohrungen zur Aufnahme der 150 ml-Bechergläser und zwei waagerechte 6 mm-Bohrungen als Lichtkanäle für die an der Rückseite lichtdicht angebrachten 15 Watt-Lampen. Die Methode wird außer durch Brom und Jod durch kein anderes Element gestört. — *Zur Herstellung der Standard-Trübungslösung* löst man 0,1 g Silbernitrat in 100 ml Wasser, vermischt mit 2 ml 0,01%iger Natriumchloridlösung, läßt über Nacht stehen, gibt 100 ml 0,1%ige filtrierte Gelatinelösung zu, verdünnt auf 500 ml und stellt an einen dunklen Platz. — *Die 0,01 n Quecksilbernitratlösung* erhält man aus einer 0,1 n Lösung; diese bereitet man, indem man 5,415 g Quecksilberoxyd in 10 ml heißer Salpetersäure (1:1) auflöst, auf 50 ml verdünnt, filtriert und auf 500 ml mit Wasser verdünnt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2024—2026 (1959). U.S. Ged. Survey, Denver, Colo. (USA). R. Ellmer

Bei der Wasserbestimmung in Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien nach Karl Fischer ergibt sich die Schwierigkeit, daß neben dem vorher vorhandenen auch das bei der Neutralisation entstandene Wasser erfaßt wird. E. Heinerth[1] empfiehlt, dieses Neutralisationswasser zu errechnen und von dem gefundenen Gesamtwasser abzuziehen. Zur Neutralisation wird die methanolische Lösung einer schwer veresterbaren Säure, z. B. Phosphorsäure oder besser Trimethylessigsäure verwendet, deren Wasserblindwert vorher bestimmt wird und der wochenlang konstant bleibt. (Methanolische Lösungen von Salz-, Schwefel- oder Essigsäure sind zur Neutralisation nicht geeignet, da ihr Wassergehalt durch Esterbildung laufend ansteigt.) Auf die angegebene Art läßt sich der Wassergehalt von Ätzalkalien bestimmen, deren Hydroxyd- und Carbonatgehalt bekannt ist. Besonders vorteilhaft ist die Bestimmung des Ätznatrongehaltes in festen oder gelösten Natriumalkoholaten, da hier nur Natriumhydroxyd mit methanolischer Trimethylessigsäure titrierbares Wasser liefert.

[1] Fette u. Seifen **61**, 1150 (1959). Henkel-Werke, Düsseldorf. R. Ellmer

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen in starken Alkalien, wie LiOH, NaOH, KOH und Na_2CO_3, läßt sich nach F. Trusell und H. Diehl[1] mit *Phenyl-2-pyridylketoxim* durchführen, welches mit Eisenionen in alkalischer Lösung

eine intensiv rotgefärbte Komplexverbindung bildet, die mit Isoamylalkohol extrahiert werden kann. Die Verbindung eignet sich auch zur *Darstellung eisenfreier Lösungen von Alkalihydroxyden.* Das Verfahren wurde ferner für die Bestimmung von *Eisen im Sand* verwendet. Metallisches Eisen reagiert nicht, man kann daher *gebundenes von freiem Eisen unterscheiden.* Cu, Co und Mn stören und ebenso Pd und Pt bei Gegenwart von Ammoniak oder Pyridin. Die Lösung des Reagenses, welches nach E. H. Huntress und H. C. Walter[2] dargestellt werden kann, muß vor Licht geschützt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst so viel der Probe, daß die Lösung nach dem Verdünnen auf 250 ml 4—5 m an Alkali ist, versetzt 25 ml davon mit 2 ml 10%iger Natriumhydrogensulfitlösung (siehe unten) und 5 ml Reagenslösung (2 g Phenyl-2-pyridylketoxim in 1 l 0,1 n Salzsäure) und erhitzt 5 min auf einer Heizplatte. Dann extrahiert man mit 5 ml Äthanol und 10 ml Isoamylalkohol, verdünnt die alkoholische Schicht im Meßkolben mit Isoamylalkohol auf 25 ml und mißt die Extinktion bei 550 nm. Mit eisenfreier Natronlauge und Lösungen bekannten Eisengehaltes wird eine Eichkurve aufgenommen. — Um *Eisen in Sand* zu bestimmen, schließt man 100 mg der 2 Std bei 110° C getrockneten Probe mit 1 g einer äquimolekularen Mischung von Soda und Borax auf, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, gibt 2 ml 10%ige eisenfreie Natronlauge und 5 ml Reagenslösung hinzu, erhitzt 5 min und arbeitet weiter wie oben. — Zur *Darstellung der eisenfreien Natriumhydrogensulfitlösung* versetzt man die Lösung von 2 g des Salzes in 10 ml Wasser mit 5 ml Reagenslösung und 5 ml 10 m eisenfreier Natronlauge, läßt die Mischung 10 min stehen und extrahiert dann den Eisenkomplex mit 10 ml Isoamylalkohol und 5 ml Äthanol. Die Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1978—1980 (1959). Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **70**, 3702 (1948). G. Denk

Phosphorbestimmung in Düngemitteln. *Eine gravimetrische Bestimmungsmethode des verfügbaren Phosphors in Düngemitteln durch Fällung des Phopshors als Chinolinphosphomolybdat* beschreibt C. H. Perrin[1]. — Die *Arbeitsweise* ist eine Abänderung der offiziellen Analysenmethode[2]. Man fügt zum wasserlöslichen Extrakt in einem 500 ml-Meßkolben den ammoncitratlöslichen Extrakt, kühlt, mischt und füllt auf. Zu 25 ml dieser Mischung gibt man in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben 150 ml Wasser, fügt 25 ml Citrat-Molybdatlösung (siehe unten) zu, kocht wenigstens 3 min (bei Anwesenheit von Metaphosphaten 15 min), pipettiert sofort zuerst tropfenweise, dann in kleinem Strahl bei dauerndem Rühren 12,5 ml Chinolinlösung (siehe unten) zu, kühlt auf Raumtemperatur unter fließendem Wasser, filtriert den Niederschlag im gewogenen Gooch-Tiegel (Coors No. 4) ab, wäscht mit Wasser nach und wägt nach Trocknung (10 min bei 250° C). Der Niederschlag enthält 3,2074% P_2O_5. — *Bei Anwesenheit organischer Phosphorverbindungen* schließt man 25 ml Extrakt mit 30 ml konz. Salpetersäure und anschließend mit 15 ml 70—72%iger Perchlorsäure auf, fügt nach völliger Zerstörung der Citronensäure zum abgekühlten Aufschluß 25 ml Wasser, filtriert in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, bringt das Volumen auf etwa 200 ml und das p_H mit Natronlauge auf 3, gibt 25 ml Citrat-Molybdatlösung zu und fällt den Phosphor, wie oben. Ein Reagentienblindwert ist jeweils zu bestimmen und von dem Gewicht des Niederschlages aus der zu prüfenden Lösung abzuziehen. — *Herstellung der Citrat-Molybdatlösung.* 54 g fein gepulvertes MoO_3 verrührt man mit 200 ml Wasser, fügt 11 g Ätznatron zu und erhitzt bis zur Lösung des Molybdänoxydes. Dann löst man 60 g Citronensäure in etwa 250 ml Wasser, fügt 140 ml konz. Salzsäure zu, gießt obige Molybdatlösung unter Rühren zu, kühlt, filtriert und verdünnt auf 1 l. Die Lösung wird unter Lichteinwirkung grün oder blau. Wenn nötig, bleicht man mit einigen Tropfen 0,5—1%iger Kaliumbromatlösung. —

Herstellung der Chinolinlösung. 50 ml Reinchinolin gießt man in einem dünnen Strahl unter Rühren in eine 70–80° C warme verdünnte Salzsäure (60 ml konz. Salzsäure und 300–400 ml Wasser).

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 567–568 (1959). Canada Packers Ltd. Toronto, Ontario (Canada). — [2] Official Methods of Analysis 8th. Ed. 1955 2, 18 (a).

W. Grütz

Eine spektrophotometrische Methode zur direkten Bestimmung verfügbarer Phosphorsäure in Düngemitteln schlagen C. W. Gehrke und F. J. Johnson[1] vor. Die nach der offiziellen A. O. A. C.-Methode gewonnenen Wasser- und Citratextrakte werden mit einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Perchlorsäuregemisch behandelt, somit bei gleichzeitiger Hydrolyse von Metaphosphaten von organischer Färbung und störendem Ammoniumcitrat befreit und nach der A. O. A. C.-Methode für Gesamtphosphor im Beckmann DU photometriert. Die Methode zeigt bei erheblichen Zeiteinsparungen gute Übereinstimmung mit der alkalimetrischen A. O. A. C.-Methode zur Bestimmung der verfügbaren Phosphorsäure in Düngemitteln. — *Arbeitsweise.* Man wägt 1 g (bei 0–18% P_2O_5-Gehalt) oder 0,5 g (bei 18% und mehr P_2O_5-Gehalt) von dem Düngemittel auf ein trockenes 11 cm-Whatman Nr. 7-Filterpapier, wäscht die Substanz 10 mal mit 10–15 ml Wasser, sammelt das Waschwasser in einem 500 ml-Meßkolben und fügt 10 ml konz. Salpetersäure zu. Dann gibt man den Rückstand mit dem Filterpapier in 100 ml (für 1 g Einwaage) oder in 50 ml (für 0,5 g Einwaage) neutrale Ammoniumcitratlösung[2], schüttelt im Wasserbad bei 65° + 1° C bis sich das Filterpapier öffnet und noch 1 Std länger und filtriert den Citratextrakt in den Meßkolben, welcher bereits den Wasserextrakt enthält. Man kann auch den Citratextrakt plus Rückstand ohne Filtration in den Wasserextrakt geben. Man verdünnt dann bis 50 ml unter der Marke, mischt und läßt nach Auffüllen 2 Std absitzen. Salpetersäure darf in diesem Falle nicht zugegeben werden. Einen aliquoten Teil des Filtrates oder der überstehenden Lösung, nämlich bei einem Prozentgehalt des Düngemittels von 0–6.0% 15 ml + 2 mg P_2O_5-Zugabe von Standardlösung, bei 6,01–9,0% 20 ml, bei 9,01–12,0% 15 ml, bei 12,01–18% 10 ml, bei 18,01–24,0% 15 ml bei 24,01–40% 10 ml und bei 40,01–62% 5 ml gibt man in einen 100 ml-Pyrex-Meßkolben, füllt 5 ml ternäre Säuremischung (siehe unten) zu, erhitzt auf der Kochplatte etwa 1 Std bei 150–200° C, kühlt die klar gewordene Lösung (weißer Bodensatz) ab, hydrolysiert nach Zugabe von 50 ml Wasser bei geringer Erwärmung einige Minuten, kühlt ab, fügt 20 ml Vanadat-Molybdatlösung[3] zu, füllt auf und mißt die Extinktion bei 400 nm mit Parallelproben. Das Spektrophotometer eicht man mit 2 mg P_2O_5-Standardlösung bei 0,07 mm Spaltbreite auf Null. Die Milligramm P_2O_5 werden an einer Standardkurve abgelesen. — *Ternäre Säuremischung.* Man mischt 2 Teile 96%ige Schwefelsäure mit 10 Teilen 70%iger Salpetersäure und gibt dazu 4 Teile 70%iger Perchlorsäure.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 569–574 (1959). Univ. Columbia, Mo. (USA). — [2] A. O. A. C.: Official Methods of Analysis, 8th edit., 1955, sec. 2, 17. — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 31 (1958).

W. Grütz

Weitere Verfahren zur direkten Bestimmung verfügbarer Phosphorsäure in Düngemitteln beschreiben J. A. Brabson und W. D. Wilhide[1]. Sie verwenden Natriumchlorat zur Zerstörung der Citrate und bestimmen dann die Phosphorsäure entweder maßanalytisch oder photometrisch. — *Arbeitsweise.* Man schüttelt 1 g Düngemittel 10 min in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml Wasser, saugt den Extrakt durch ein 9 cm-Filter in einen 1 l-Kolben, der 5 ml Salpetersäure enthält und wäscht mit etwa 70 ml kaltem Wasser in kleinen Portionen Rückstand und Extraktionskolben. Man behandelt nun den wasserunlöslichen

Rückstand innerhalb 1 Std mit neutraler Ammoniumcitratlösung nach der offiziellen A. O. A. C.-Methode, filtriert durch ein 12,5 cm-Filter in den Kolben mit dem Wasserextrakt, wäscht den Rückstand mit Wasser bis auf ein Volumen von 400 ml, gibt die vereinigten Extrakte in einen 500 ml-Meßkolben und füllt auf. Zur *maßanalytischen Messung der Phosphorsäure* gibt man einen aliquoten Teil (entsprechend 0,1 g der Probe bei 40% P_2O_5-Gehalt bzw. 0,05 g der Probe bei über 40% P_2O_5-Gehalt) in einen 500 ml-Weithalskolben, verdünnt, wenn nötig, auf 50 ml, fügt 5 ml 20%ige Natriumchloratlösung und 10 ml Salpetersäure zu, erhitzt bis zum leichten Stoßen (nicht kochen) und läßt die Reaktion bei vorsichtigem Erwärmen etwa 45 min bis zum Ende fortdauern. Zum Schluß dampft man auf Sirupkonsistens ein und verdünnt auf 50 ml. Bei Anwesenheit organischer Phosphate wiederholt man die Zugabe von Natriumchlorat und Salpetersäure wie oben, verdampft bis auf ein Volumen von 25 ml, kühlt, fügt 10 ml 70%ige Überchlorsäure zu, raucht etwa 3 min die Überchlorsäure ab, verdünnt wiederum auf 50 ml und arbeitet dann weiter nach der offiziellen maßanalytischen A. O. A. C.-Methode 2.14 (a). — Zur *spektrophotometrischen Messung der Phosphorsäure* gibt man einen aliquoten Teil (5—15 ml) der vereinigten Wasser- und Citratextrakte (siehe oben) in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben, fügt 10 ml Salpetersäure-Perchlorsäuremischung zu (300 ml 70%ige Perchlorsäure + 700 ml Salpetersäure [D 1,42]), erwärmt nach Zugabe von 5 ml 20%iger Natriumchloratlösung auf einer mittelwarmen Heizplatte, läßt die Oxydation sanft anlaufen und dampft bis zum Entstehen von Perchlorsäuredämpfen ein. Man raucht dann noch 2 min ab, bringt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt auf 50 ml und gibt, wenn die Probe weniger als 7% P_2O_5 enthält, 2 mg P_2O_5 in Standardlösung zu, kühlt auf Raumtemperatur ab, färbt mit 20 ml Molybdat-Vanadatlösung entsprechend der Methode nach J. A. Brabson, R. L. Dunn, E. A. Epps jr., W. M. Hoffman und K. D. Jacob[2] an und mißt die Extinktion im Spektrophotometer.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 574—578 (1959). Tennessee Valley Authorithy, Wilson Dam, Ala. (USA). — [2] Assoc. off. agric. Chemists **41**, 31, 517 (1958); **42**, 32 (1959). W. Grütz

Über die Bestimmung von Cadmium in zinkreichem Material durch Ionenaustausch berichten S. Kallmann, H. Oberthin und R. Liu[1]. Von den Jodidkomplexen von Cadmium und Zink wird nur der Zinkkomplex von einem stark sauren Kationenaustauscher festgehalten. Mit Wasser behandelter Austauscher Dowex 50 oder Amberlite IR-120 (8% vernetzt) wird in eine Röhre von 60 ml Volumen (2,5 cm ∅, 25 cm lang) gegeben, mit 200 ml 2 n Salzsäure und mit Wasser gereinigt. Vor Aufnahme der Probe wird der Austauscher mit 60 ml Eluierflüssigkeit (50 ml 48—50%ige Jodwasserstoffsäure und 4 ml Schwefelsäure auf 1 l verdünnt) gespült. Die Probe wird in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit 90 ml 2%iger Schwefelsäure aufgenommen, gekocht, nach Behandlung mit 5 g Eisenschnitzeln auf dem Wasserbad und Abkühlen vom ungelösten Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat soll ein Volumen von 145—150 ml haben. Es wird mit 7,5 ml 6 n Jodwasserstoffsäure versetzt unp über den Austauscher gegeben, wobei dieser immer mit Lösung bedeckt sein muß. Gewaschen wird mit mindestens 3mal 60 ml Eluierflüssigkeit. Das im Eluat enthaltene Cadmium kann von 1—500 mg komplexometrisch, bei weniger als 5 mg mittels Dithizon, bei mehr als 10 mg elektrolytisch, außerdem noch polarographisch bestimmt werden. Im Falle der komplexometrischen Bestimmung wird das Eluat mit 5 g Ammoniumchlorid versetzt und mit Ammoniak gerade neutralisiert. Nach Erhitzen auf 90° C, Zugabe von 15 ml 12 n Ammoniak und 0,05 ml Eriochromschwarzlösung (0,5 g Indicator und 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml Alkohol)

wird mit ÄDTA-Lösung bis zum scharfen Umschlag von Purpur nach Blau titriert. Zur Regeneration des Austauschers wird er 4—5 mal mit 60 ml 2 n Salzsäure, dann 2 mal mit 60 ml Wasser gespült. Anschließend kann er wieder zur Aufnahme der Probelösung vorbereitet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 58—60 (1960). Ledoux & Co., Teaneck, N. J. (USA).
R. Ellmer

Zur Bestimmung von Platin, Schwefel und Chlor in Crack-Katalysatoren, die etwa 1% Pt an Al_2O_3 enthalten, beschreiben A. L. Conrad und J. K. Evans[1] eine neue Methode. — *Arbeitsvorschrift.* Man trocknet die Probe 1 Std bei 110° C, wägt 0,1 g in einen Keramiktiegel (Leco IH-13), mischt mit etwa 1 g Aluminiumtrichlorid, setzt wenig Aluminiumoxyd (RR Alundum, 90 mesh, Norton Co.) und etwas mehr Eisenspäne (Leco Nr. 501 -77) zu, bedeckt den Tiegel mit einem porösen Deckel und erhitzt in einem Induktionsofen. Die entweichenden Dämpfe werden durch einen auf 300° C gehaltenen Aufsatz in eine Waschflasche geleitet, die 100 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure enthält. Zuletzt soll die Probe mehrere Minuten lang auf Weißglut erhitzt werden. Die Absorptionslösung wird dann auf 50 ml eingedampft, durch ein Whatman-Filter Nr. 42 in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Einen aliquoten Teil, der 0,025 bis 0,15 mg Pt enthält, versetzt man in einem Scheidetrichter mit 2 ml konz. Salzsäure und extrahiert 30 sec lang mit 15 ml Chloroform und 10 ml 6%iger wäßriger Kupferronlösung. Die Chloroformschicht mit dem Eisen-Kupferron-Komplex wird entfernt, durch 15 sec langes Schütteln mit 15 ml Chloroform wird der Kupferronüberschuß weggenommen, und nach Zusatz von 2 Tr. konz. Salzsäure die Extraktion mit 15 ml Chloroform wiederholt. Man bringt den p_H-Wert der Probelösung mit Natronlauge oder Salzsäure auf 2,2 ± 0,05, setzt 1 ml Pufferlösung vom p_H 2,2 (50 ml 4 m Natriumacetatlösung + 53 ml 4 m Salzsäure) und 1 ml 0,5%ige absolut-alkoholische p-Nitrosodimethylanilinlösung zu, hält 20 min lang in ein siedendes Wasserbad, kühlt 5 ± 0,2 min in einem Wasserbad von 20° C, füllt mit dest. Wasser bei p_H 2,2 auf 50 ml auf und photometriert bei 525 nm. — Werden die entweichenden Dämpfe in 100 ml konz. siedender Ameisensäure aufgefangen, so wird das Platin zum Metall reduziert und das Schwefeldioxyd läßt sich jodometrisch, das Chlorid argentometrisch bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 46—49 (1960). Standard Oil Co. (Ohio), Cleveland, Ohio (USA). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Schwefel in Urantrioxyd, Natriumzirkonylfluorid und Flußsäure führen R. P. Larsen, L. E. Ross und N. M. Ingber[1] durch. Beim Schmelzen mit Vanadiumpentoxyd wird SO_3 freigesetzt, das über Kupfer bei 950° C zu SO_2 reduziert wird. Das SO_2 wird in Natriumtetrachloromercurat absorbiert und mit Pararosanilin und Formaldehyd spektrophotometrisch bestimmt. Die Empfindlichkeit der Bestimmung kann noch gesteigert werden, wenn man das SO_2 direkt in dem Pararosanilin-Formaldehydgemisch absorbiert[2]. — *Arbeitsweise.* Die Zersetzung wird in einem Quarzrohr von 53 cm Länge und 19 mm ⌀ vorgenommen. Am Auslaß des Rohres ist eine 15 cm lange Zone mit Kupferringen, die vorher mit Aceton gewaschen worden sind, beschickt. Diese Zone wird mit einem 20 cm-Ofen auf 950° C erhitzt. Die Probe mit 2—8 µg S wird in ein Quarzschiffchen (76 × 11 × 10 mm, mit konz. Salzsäure gereinigt) eingewogen, das eine Schicht aus geschmolzenem V_2O_5 enthält. Man bedeckt die Probe mit weiterem V_2O_5 und schiebt das Schiffchen so in das Rohr ein, daß es 3 cm vom Ofen entfernt steht. (Das verwendete Vanadiumpentoxyd ist vorher über Nacht auf 1000° C erhitzt und dann gemörsert worden. Es wird zum Schmelzen wiederum auf über 1000° C erhitzt.) Durch die Apparatur leitet man zunächst

einen mit 0,1 m Natriumtetrachloromercurat[3] gewaschenen Stickstoffstrom 10 min lang (80 ml/min). Dann schließt man das Absorptionsgefäß, einen 10 ml-Meßkolben mit 5 ml 0,1 m Natriumtetrachloromercuratlösung, an, zieht über den Teil des Rohres mit dem Schiffchen ein Platindrahtnetz und erhitzt das Rohr mit einem Mekerbrenner auf 900—950° C. Dabei erhitzt man langsam in 10 min auf den Ofen zu und glüht dann noch 20 min. Danach wird die Mündung des Verbrennungsrohres mit Absorptionsflüssigkeit abgespült und die colorimetrische Bestimmung vorgenommen. Dazu gibt man zur Absorptionslösung 1 ml 0,04%ige Pararosanilinlösung und 1 ml 0,2%ige Formaldehydlösung und füllt mit 0,1 m Natriumtetrachloromercuratlösung auf 10 ml auf. Nach 25 min wird die Extinktion in 1 cm-Zellen gegen eine Blindprobe bei 560 nm im Beckman-Spektrophotometer, Modell B, gemessen. Das Beersche Gesetz ist über 4 μg S/10 ml nicht mehr exakt erfüllt. Eine Eichkurve wird für 0,5—8 μg S aufgestellt. — Bei der *Bestimmung in Flußsäure* pipettiert man eine geeignete Menge mit einer Plastikpipette in das Quarzschiffchen und bringt mit 0,5 ml Bromwasser auf einem Phosphorsäurebad bei 120° C zur Trockne. Dann gibt man Vanadiumpentoxyd in das Schiffchen und verfährt wie oben. — *Natriumzirkonylfluorid* wird zunächst feingepulvert mit Vanadiumpentoxyd im Luftstrom erhitzt[4]. Die Wasserstoffperoxydabsorptionslösung, in der SO_3 und HF aufgefangen werden, wird in einem Platinschiffchen auf dem Phosphorsäurebad bei 120° C zur Trockne gebracht. Den Rückstand überführt man mit wenig Wasser in ein Quarzschiffchen und behandelt weiter wie Flußsäure.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1596—1597 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Helwig, H. C., u. C. L. Gordon: Analyt. Chemistry **30**, 1810 (1958); vgl. diese Z. **169**, 208 (1959). — [3] West, P. W., u. G. C. Gaeke: Analyt. Chemistry **28**, 1816 (1956); vgl. diese Z. **157**, 459 (1957). — [4] Hagerman, D. B., u. R. A. Faust: Analyt. Chemistry **27**, 1970 (1955); vgl. diese Z. **153**, 131 (1956).

Margot Zimmermann

Über die vollständige Spektralanalyse von feuerfestem keramischem Material berichten N. V. Semkina und A. B. Šaevič[1]. Die von ihnen ausgearbeitete Methode ermöglicht innerhalb 1 Std die gleichzeitige Bestimmung von SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO und MgO, sowie (unter veränderten Bedingungen) auch von Na_2O und K_2O. Zuerst werden mit Hilfe innerer Standards alle Komponenten bis auf SiO_2 und Al_2O_3 bestimmt und danach SiO_2 und Al_2O_3 rechnerisch abgeschätzt. Diese Abschätzung dient zur genauen Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3, indem man die Bedingungen für eine gewünschte Konzentrationsempfindlichkeit einstellt. Die Probe wird mit Graphit und 10% CoO vermengt (Kobalt dient als Vergleichselement), und zwar im Verhältnis 1:3. Für die Alkalibestimmung wird die Probe zusätzlich im Verhältnis 1:3:2 mit Lithiumcarbonat als Vergleichselement versetzt. Auf analoge Weise werden synthetische Standarde hergestellt. Die Pulver werden auf eine Kohlenelektrode im Bogen bei 6 A abgefunkt, bzw. bei 3 A für Alkalimetalle. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren geschieht nach der Methode dreier Standarde. Der mittlere quadratische Fehler beläuft sich auf $\sim$3 relat.-% bei Fe_2O_3, TiO_2, CoO, MgO, Na_2O und K_2O. Bei SiO_2 beträgt er $\sim$1,5%, bei Al_2O_3 $\sim$2,5%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1465—1467 (1959) [Russisch]. Inst. f. Schwarzmetalle, Ural (UdSSR).

O. Gautsch

Zur Bestimmung kleiner Chloridgehalte in Gläsern verwenden J. Jenemann und G. Zimmermann[1] die Rhodanidmethode, bei der das Chloridion aus $Hg(CNS)_2$ Rhodanid in Freiheit setzt, das mit überschüssigem Fe^{3+} die bekannte Farbreaktion gibt, die photometrisch ausgewertet wird. Das beschriebene Verfahren gestattet,

ohne Abscheidung der Kieselsäure Chloridgehalte in hochsilicatischen und hochbasischen Materialien bis 0,002%, in anderen silicatischen Materialien bis 0,005 bis 0,010% herab zu erfassen. Im Bereich von 0,002—0,05% liegt die durchschnittliche Abweichung bei ± 0,001%. In Sonderfällen kann der Fehler größer sein. — *Arbeitsweise.* Man wägt etwa 1 g des Glases in eine 25 ml-Platinschale ein (bei größerem Chloridgehalt und Anwesenheit größerer Mengen mehrwertiger Metalloxyde verwendet man eine entsprechend kleinere Einwaage [Typ B]). Man schließt durch Schmelzen bei möglichst tiefer Temperatur mit 3 g Soda auf, gibt dann 20 ml Wasser zu und spült in einen 50 ml-Meßkolben (Aufschlußlösungen vom Typ B werden zuvor durch Weißbandfilter filtriert und mit 1%iger Sodalösung nachgewaschen). Man füllt zur Marke auf, entnimmt einen aliquoten Teil (bis 10 ml), bringt in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser auf ein Volumen von 10 ml und fügt in einem Zug 5 ml Perchlorsäure (D 1,67) hinzu. Eine auftretende Violett- oder Gelbfärbung (Mn, Cr) wird durch tropfenweise Zugabe einer 2,4%igen Hydrazinlösung unter leichtem Erwärmen beseitigt. Dann gibt man unter Schütteln geeignete Mengen (1—3 ml, je nach der zu erwartenden Chloridkonzentration) einer etwa 0,065%igen (bei Zimmertemperatur in Wasser gesätt.) $Hg(CNS)_2$-Lösung und einer Eisen(III)-perchloratlösung (siehe unten) zu, füllt mit Wasser auf und mißt nach 20—45 min die Extinktion bei 460 nm gegen Wasser (50 mm-Küvetten). Unter gleichen Bedingungen wird mit NaCl-Vergleichslösungen eine Eichkurve aufgestellt. Die Mengen der zugesetzten $Hg(CNS)_2$- und Fe^{3+}-Lösungen müssen sehr genau gemessen werden, da die Extinktion in starkem Maße von ihrer Konzentration abhängig ist. — *Eisen(III)-perchloratlösung.* Man erhitzt 100 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mit 120 ml Perchlorsäure bis zum starken Rauchen. Den rotbraunen Rückstand füllt man nach Abkühlen mit Wasser auf 1 l auf (14 mg Fe^{3+}/ml).

[1] Beiträge zur angewandten Glasforschung, S. 133—148 (Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart). F. Schärtl

Freie Fluorwasserstoffsäure in flußsäurehaltigen Niob- und Tantallösungen kann nach Untersuchung von W. J. Allan und A. R. Gahler[1] *im nahen Infrarot halbquantitativ bestimmt werden.* Die Messungen werden bei 1,835 μ durchgeführt. Diese Bande ist nicht spezifisch für Fluorwasserstoff; sie wird dem Hydroniumion zugeschrieben. Aus diesem Grund stören alle anderen Säuren. Weiterhin ist das Beersche Gesetz nicht erfüllt; diese starke Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke und der Konzentration kann von den Verff. nicht gedeutet werden. Immerhin ist es mit diesem Verfahren möglich, in Abhängigkeit von der Flußsäurekonzentration in Niob- und Tantalpentafluoridlösungen die Existenz von Oxyfluoriden und die Bildung von Fluorokomplexen der beiden Metalle nachzuweisen. Unter 5 n Flußsäure tritt eine größere Menge an freier Flußsäure auf als vorgelegt wurde. Das beweist eine Hydrolyse der Pentafluoride zu Oxyfluoriden. Zwischen 5—10 n Flußsäure tritt weder Hydrolyse noch Komplexbildung ein. Bei noch höherer Flußsäurekonzentration vermindert sich der Gehalt an freier Flußsäure durch Komplexbildung. Die Messungen wurden in Teflongefäßen mit Saphirfenstern durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1778—1783 (1959). Union Carbide Metals Co., Niagara Falls, N.Y. (USA). H. Specker

Zur Bestimmung von organischen Säuren in chromsäurehaltigen Lösungen, die bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen anfallen, modifizieren H. H. Barber jr. und W. H. Clingman jr.[1] die von W. A. Bulen, J. E. Varner und R. C. Burrell[2] beschriebene verteilungschromatographische Methode. Chromat wird nach Reduktion mit SO_2 zu Chrom(III) als Hydroxyd entfernt und die Gesamtmenge der organischen Säuren als Natriumsalze isoliert, welche nach dem Behandeln

mit SiO_2 und 2 n Schwefelsäure an einer Kieselsäuresäule mit Chloroform-Butanolgemischen nach[2] getrennt werden. Die Zuordnung der in den Eluatfraktionen befindlichen *Monocarbonsäuren* erfolgt durch massenspektrometrische Analyse. Zur Untersuchung auf zweibasische Säuren werden sämtliche Fraktionen eingedampft und nach Versetzen mit konz. Salzsäure durch 24—48stündiges Einengen im Vakuum bei Zimmertemperatur die Monocarbonsäuren verflüchtigt. Mit den zurückbleibenden *Dicarbonsäuren* wird die chromatographische Trennung wiederholt. — Einzelheiten bezüglich Ausführung des Verfahrens sind in der Originalarbeit beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2069—2071 (1959). American Oil Co., Texas City, Tex. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 187 (1952); vgl. diese Z. **137**, 450 (1952/53).

H. Garschagen

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Siliciumfluorwasserstoffsäure in handelsüblicher Fluorwasserstoffsäure beschreiben P. R. Graff und F. J. Langmyhr[1]. Sie schlagen vor, die geringen Mengen Siliciumfluorwasserstoffsäure direkt als α-Silicomolybdänsäure ohne vorhergehende Verdampfung des Fluorwasserstoffs zu bestimmen. Sie messen die Extinktion der α-Silicomolybdänsäure bei einer niedrigen Wellenlänge, z. B. für < 1 mg SiO_2/100 ml bei 370 nm. Das Beer-Lambert-Gesetz ist bis mindestens 0,8 mg SiO_2/100 ml erfüllt. — *Ausführung.* Etwa 1 ml Fluorwasserstoffsäure wird in einen gewogenen Plastikbecher gebracht und wieder gewogen. Dann werden 50 ml 25%ige Aluminiumchloridlösung und 5 ml 2%ige Ammoniummolybdatlösung zugegeben. Es wird mit dest. Wasser auf 90 ml aufgefüllt, auf p_H 1,0 ± 0,5 eingestellt, 3 Std auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und in einem Meßkolben auf 100 ml verdünnt. Man mißt die Extinktion bei 370 nm gegen eine Blindlösung. Aluminiumchlorid erwies sich günstiger als komplexbildender Zusatz als die von Kolthoff und Cade vorgeschlagene Borsäure mit Bildung von Fluorborsäure. — *Kieselsäure-Standard* zur Aufstellung der Eichkurve. 50,0 mg Siliciumdioxyd werden mit 1,0 g Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, die Schmelze wird in verd. Salzsäure gelöst und auf 500 ml verdünnt; 1 ml dieser Lösung enthält 0,1 mg SiO_2.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 429—431 (1959). Univ. Oslo, Blindern (Norwegen). Liselott Johannsen

Die komplexometrische Nickel- und Magnesiumbestimmung in elektrolytischen Nickelbädern kann nach Untersuchungen von I. M. Jurist und P. G. Šachova[1] auf Grund der Tatsache durchgeführt werden, daß Magnesium bei $p_H < 7{,}5$ die Nickelbestimmung nicht stört, während man bei $p_H > 7{,}5$ die Summe Mg + Ni austitrieren kann. Die Differenz beider Titrationen ergibt den Magnesiumgehalt. Die Analyse dauert 30—40 min. — *Ausführung.* Man verdünnt 20 ml des filtrierten Nickelbades im 200 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke und entnimmt je 10 ml zur Bestimmung des Nickels und der Summe Magnesium + Nickel. Die zur Ni-Bestimmung dienenden 10 ml versetzt man mit 200 ml Wasser, neutralisiert mit 10%iger Schwefelsäure (bis zur Violettfärbung von Kongopapier), fügt 20 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung, 20 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung und 5 Tr. 20%ige Sulfosalicylsäurelösung zu und titriert den unverbrauchten ÄDTA-Rest mit 0,1 n $FeCl_3$-Lösung bis zum Farbumschlag Hellgrün—Orange zurück. — Zur Summenbestimmung Mg + Ni versetzt man die zweiten 10 ml Lösung mit 100 ml Wasser, 10 ml Puffergemisch (20 g NH_4Cl + 80 ml 25%ige Ammoniaklösung im Liter) und 0,1 g Mischindicator (0,1 g Murexid + 0,1 g Chromogenschwarz + 20 g Natriumchlorid) und titriert mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Orange—Violett.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1298—1299 (1959) [Russisch]. O. Gautsch

Eisen und Mangan in Pflanzen und Böden bestimmt J. E. Allan[1] mit der Atom-Absorptionsmethode. Grundlage des Verfahrens ist bekanntlich die Absorption emittierter Linien von Elementen durch einen Brenner, in dem dieselben Elemente versprüht werden. Als Lichtquelle wird für die Eisenbestimmung eine Hohlkathode mit einer Eisenkathode nach Hilger & Watt, für Mangan entsprechend eine Mangan-Kupferkathode benutzt. Als Brenner dient ein gewöhnlicher Luft-Acetylenbrenner. Für die Eisenbestimmung haben sich in Absorption die Linie bei 2483,3 Å, für Mangan die Linie bei 2794,8 Å aus der Vielzahl der untersuchten Linien als besonders empfindlich und störungsfrei erwiesen. Die aufgestellten Eichreihen von 2,5—125 ppm Eisen bzw. 0,5—25 ppm Mangan sind gut reproduzierbar. Bei 10 ppm Eisen und Mangan in Gegenwart von 3000 ppm Kalium und Calcium, 1000 ppm Natrium und Magnesium und 500 ppm Phosphor treten keine Abweichungen von der Absorption reiner Eisen- und Manganlösungen ein. Ein Spektrograph mittlerer Dispersion ist ausreichend (Hilger-Medium). Als Empfänger dient ein Photomultiplier oder eine Photoplatte. Die beschriebene Methode ist der Flammenspektrometrie wegen des fehlenden Untergrundes an Empfindlichkeit und Genauigkeit überlegen und ist weniger störempfindlich durch dritte Partner.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 800—806. Rukuhia Soil Res. Station Hamilton (Neuseeland). H. Specker

Ein verkürztes Verfahren zur quantitativen Analyse von Zuckern durch Ionenaustauschchromatographie unter Zusatz von Boraten[1] in Pflanzenextrakten[2] geben M. Nakamura und K. Mori[3] an. Das Pflanzenmaterial wird 3mal mit heißem 80%igem Äthanol in Gegenwart von wenig $CaCO_3$ extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser auf 50% Äthanol verdünnt. Die Lösung wird in einem Eisbad abgekühlt und 20 min mit Amberlite IR-120 (H^+) und IR-4B (OH^-) (je 5 ml auf 100 ml des verd. Extraktes) unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Man filtriert ab und wäscht mit 50%igem Äthanol nach. Die Konzentration an Zuckern soll jetzt 0,3 mg/ml betragen. Dann gibt man Natriumtetraborat zu und beendet die Analyse wie beschrieben[2]. An Extrakten von *Kartoffeln*, *Sojabohnenkeimlingen* und *Äpfeln* werden gute Ergebnisse erhalten.

[1] Khym, J. X., u. L. P. Zill: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2090 (1952); vgl. diese Z. **145**, 316 (1954). — [2] Mori, K., u. M. Nakamura: Bull. agric. chem. Soc. Japan **23**, 389 (1959); vgl. diese Z. **175**, 122 (1960). — [3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **34**, 546—548 (1959). Univ. Tokyo (Japan). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Öl in Kokskohle erarbeiten E. Friehmelt und F. Steinbrecher[1] eine geeignete Methode. Die Ölzusätze, die aus verschiedenen Gründen in *Kokereien* und *Gaswerken* gemacht werden müssen, können am besten durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und anschließende gravimetrische Bestimmung ermittelt werden. Die von G. Bracht[2] angegebene Methode (20 g Kohle etwa 3 Std im Soxhlet mit Benzol extrahiert, Extrakt abdestilliert, 30 min bei 105° C getrocknet, gewogen) liefert bei Ölmengen von 0,5—3% Werte zwischen 90 und 110% des Sollwertes. Eine Blindwertbestimmung ist stets erforderlich, da Bitumen mit herausgelöst wird. Dieser Nachteil kann durch die Anwendung von Petroläther vermieden werden. Die Kohle wird mit 200 ml Petroläther 30 min im Soxhlet extrahiert. Der Kolben wird nach dem Abdestillieren des Petroläthers und kurzem Nachtrocknen mit Druckluft zurückgewogen. Die Versuchsdauer beträgt nur noch 1 Std. Es werden bei 0,2—3% Öl *(leichtes Heizöl, schweres Heizöl, Convertolöl)* 95—100% wiedergefunden. Die notwendige Zeit kann noch auf 35 min verkürzt werden, wenn man die Extraktion bei Raumtemperatur vornimmt (50 g Kohle werden in einem Erlenmeyer-Kolben 3—4mal mit je 50 ml Petroläther

ausgeschüttelt, die Auszüge jeweils abfiltriert). Die Analysenwerte streuen dann zwischen 98 und 100% des Sollwertes (*schweres Heizöl, Convertolöl*).

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 18—20 (1960). Hauptlab. Essener Steinkohlenbergwerke AG. — [2] Vortrag Gaschemiker-Erfahrungsaustausch, Trier, September 1957.

MARGOT ZIMMERMANN

Die gaschromatographische Bestimmung von gelösten Gasen, besonders von Sauerstoff und Stickstoff, in Petroleumfraktionen beschreiben J. A. PETROCELLI und D. H. LICHTENFELS[1]. Es wurden reine Kohlenwasserstoffe (C_5—C_{10}), Gasolin und Schmieröle verschiedener Viscositäten untersucht. Bis zu 2 mg/l Gas konnten so nachgewiesen werden. Die Ergebnisse wurden mit den durch Polarographie gewonnenen verglichen; es zeigte sich befriedigende Übereinstimmung. Es ergaben sich Standardabweichungen von 0,7—2,6%. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wurde ein selbstgebauter Gaschromatograph für die Messungen verwendet, wobei Gow-Mac (Nr. 9285)-Wärmeleitfähigkeitszellen benutzt wurden. Als Trägergas diente Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 65 ml/min. Es wurde nur bei Zimmertemperatur gearbeitet. Die benutzte Vorsäule war 30 cm lang und bestand aus einem Glasrohr (⌀ 1,9 cm). Für die meisten Proben, besonders bei Gasolinen, war sie mit Silicagel (28—200 mesh, S-157, Fischer, Scientific Co.) gefüllt. Bei Schmierölen wurde Johns-Manville C-22 Firebrick (18—40 mesh) als Füllung bevorzugt. Diese Vorsäule konnte ebenso erhitzt werden. Die Trennsäule hatte eine Länge von 3 m (0,6 cm ⌀, Kupferrohr) und war mit Molekularsieb 5 A (Linde) in Form von Kügelchen (20—30 mesh) gefüllt. Um das Eindringen von Luft zu verhindern, wurde der Probenahme besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Etwa 1 ml Probe wurde verwendet. Nach 10—20 ml Probenaufgabe mußte die Vorsäule erneuert werden, während die Trennsäule bei täglicher Benutzung eine Lebensdauer von 4 Monaten hatte.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2017—2019 (1959). Gulf Res. & Develop. Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

D. JENTZSCH

Zur Isolierung von Adamantan ($C_{10}H_{16}$) ziehen B. J. MAIR, M. SHAMAIENGAR, N. C. KROUSKOP und F. D. ROSSINI[1] die *Erdölfraktion* mit Siedepunkt 190—195° C heran. Adamantan wird durch Abkühlen kristallin abgetrennt. Das IR-Spektrum der erhaltenen Kristalle wird mit dem einer Testprobe verglichen. — *Arbeitsweise.* Ein Konzentrat an Cycloparaffinen mit Siedepunkt um 190° C wird mit der Perfluorverbindung $(C_4F_9)_3N$ versetzt und das Azeotrop abdestilliert. Kristalle von Adamantan, die sich im Kühler absetzen, werden durch Erhitzen übergetrieben. Das Destillat wird auf —30° C abgekühlt, und die erhaltenen Kristalle werden aus Aceton umgelöst (FP 269° C). Das IR-Spektrum ist im Original abgebildet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2082—2083 (1959). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa. (USA).

G. KAINZ

Zur Gruppenanalyse der Asphalte empfiehlt O. GESCHWIND[1] folgende *Arbeitsweise:* Man wägt 3 g Asphalt mit einer Genauigkeit von 0,0002 g in einem gewogenen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben ab, löst unter Rückfluß in 5 ml (= 4,4 g) Benzol und wägt nach dem Auskühlen. Den Benzolverlust ersetzt man und fügt aus einer Bürette tropfenweise 50 ml Aceton unter ständigem Umschütteln zu. Das Gemisch läßt man 10—12 Std bei Raumtemperatur stehen. Es fallen Asphaltene und Harze aus. Hierauf saugt man durch einen 1 G4-Sintertiegel und wäscht diesen und den Kolben mit 100 ml Aceton. Das Filtrat überträgt man in einen gewogenen 100 ml-Kolben, destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet den öligen Rückstand im Vakuum bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz. Den Filtertiegelinhalt gibt man in den Kolben zurück, in dem er gefällt worden ist, trocknet ihn darin

vorsichtig 10 min lang im Vakuum und wägt nach dem Auskühlen. Danach löst man diese Asphaltene und Harze in 4,4 g Benzol, mit dem der Tiegel vorher ausgewaschen wurde, unter Rückfluß. In diese Lösung tropft man nunmehr aus der Bürette unter Umschwenken 50 ml eines 3:2-Gemisches von Aceton und Benzol und läßt bei Raumtemperatur 10—12 Std stehen. Man saugt wieder durch den bereits benutzten Sinterglastiegel ab, wäscht mit 100 ml des gleichen Aceton-Benzol-Gemisches nach, trocknet Tiegel und Kolben bei 100° C im Vakuum zur Gewichtskonstanz und errechnet aus der Zunahme die Asphaltene. Das Filtrat destilliert man zur Trockne im 100 ml-Kolben und trocknet die Harze bei 100° C im Vakuum zur Gewichtskonstanz. Die Auswaagen an Öl, Harzen und Asphaltenen berechnet man in Prozenten der Einwaage. Die Ergebnisse sind hinreichend genau und gut reproduzierbar.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 69—71 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Erdöl-Inst., Krakau (Polen). H. Freytag

Über eine direkte photometrische Titration von Wasser in Essigsäure berichtet S. Bruckenstein[1] in einer ausführlichen Abhandlung. Grundlage des Verfahrens ist die katalysierte Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Wasser durch Schwefelsäure. — Zur *Durchführung der Bestimmung* gibt man etwa 3 ml Essigsäure in eine trockene 1 cm-Quarzküvette, verschließt die Küvette und wägt. Dann fügt man aus einer Mikrobürette 0,1 ml 2 m Schwefelsäure in Essigsäure hinzu und mißt die Extinktion gegen reine Essigsäure bei 256 nm. Nun wird stufenweise aus einer Ultramikrobürette mit Essigsäureanhydrid titriert und nach jeder Zugabe die Extinktion gemessen. Man trägt in bekannter Weise die Meßwerte gegen die Zugabe von Anhydrid auf. Am Endpunkt der Titration steigt die Absorption stark an. Um Störungen durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, erfolgt die Zugabe des Titrationsmittels in einem Trockenschrank, der von besonders getrockneter Luft durchströmt wird. Es können nach dieser Methode in 1 cm-Küvetten noch 0,009% Wasser in 2,67 ml Essigsäure bestimmt werden. Mit dem Karl Fischer-Reagens ist für diese Empfindlichkeit eine viel größere Probemenge erforderlich. Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung zur Reindarstellung der Reagentien, Titereinstellung unter Berücksichtigung der Wassergehalte der benutzten Lösungen und eine eingehende Diskussion zur Kinetik der durch Säure katalysierten Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Wasser.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1757—1760 (1959). Univ. Minnesota, Minneapolis, Minn. (USA). H. Specker

Gelatine. Nach Versuchen von St. Kiciak[1] kann Gelatine durch Titration mit Biuretlösung bekannter Konzentration quantitativ titriert werden, indem man z. B. zu 100 ml der Gelatinelösung (mit einem Gehalt von 10—200 mg) Biuretlösung (1 mg Cu/ml) zufließen läßt und nach jedem Zusatz die Extinktion im Lange-Colorimeter mit dem Orangefilter OG2 mißt. Die Extinktionswerte werden für die Volumvergrößerung korrigiert. Bei graphischer Auswertung ergibt sich für die Wendepunkte ein konstantes Mengenverhältnis von Kupfer und Gelatine. — Bei Kenntnis der Gelatinekonzentration kann das Verfahren auch umgekehrt zur *Kupferbestimmung* dienen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 759—760 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Übersetzung.) Polytechn. Inst. Poznań (Polen). A. Kurtenacker

Zur Bestimmung geringer Wassergehalte in Pyridinbasen verwendet F. Oehme[1] die Analyse über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des feuchten Gemisches und den Vergleich dieser DK mit der des gleichen Präparates nach Behandlung mit Linde-Molekularsieb A4 (40 g Säule für 50 ml Probe, 10 min). Durch

die Behandlung mit Molekularsieb sinkt der Wassergehalt auf 0,05%. Diese einfache und schnelle Methode ist bis zu Wassergehalten von 5% anwendbar, da die DK-Werte der Pyridine und ihrer Gemische sich in diesem Bereich linear mit dem Wassergehalt nach der Beziehung $\varepsilon_{\text{Gemisch}} = \varepsilon_{\text{Pyridinbase}} + \alpha \cdot (\text{Gew.-\%}\, H_2O)$ ändern. Auch der für die verschiedenen Pyridinbasen spezifische Faktor α ist für chemisch ähnliche Substanzen eine lineare Funktion des DK-Wertes der Base.

[1] Angew. Chem. **71**, 572—573 (1959). Inst. Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden, Weilheim/Obb. K. Cruse

Den Zinkoxydgehalt in vulkanisiertem Gummi bestimmen S. H. Laning, M. P. Wagner und J. W. Sellers[1] mit einem Norelco-Röntgendiffraktometer in Abhängigkeit von der Vulkanisierzeit um festzustellen, wie hoch der reagierende Zinkoxydanteil ist. Die Verff. messen den Zinkoxydreflex bei $2\,\vartheta = 36{,}2°$ (Kupfer-Kα-Strahlung). Diese Untersuchungen sollen beitragen zur Aufklärung der Rolle des Zinkoxyds beim Vulkanisieren. Da die Zinkoxydbestimmung in der unvulkanisierten Probe zu unreproduzierbaren Ergebnissen führt, extrapolieren die Verff. die Zinkoxyd-Vulkanisierzeitkurve auf den Wert für die Vulkanisierzeit Null und legen so den Ausgangsgehalt fest. Werden die Zinkoxyd-Reflexintensitäten in Mol Zinkoxyd/g Gummi geeicht, so zeigt sich, daß die Abnahme der Zinkoxydmoleküle mit der Vulkanisierzeit unabhängig ist von dem Füllstoff (Hi-Sil 233 oder HAF-carbon black) und dessen Menge. Wird kein Füllstoff oder HAF-carbon black verwendet, so finden sich zwischen 65 und 100% der verbrauchten Zinkoxydmoleküle als Zinksulfid wieder, dagegen bei Verwendung von Hi-Sil 233 nur zwischen 24 und 77%.

[1] J. appl. Polymer Sci. **2**, Nr. 5, 225—230 (1959). Columbia-Southern Chemical Corp. Barberton, Ohio (USA). F. Rosendahl

In einer Übersicht über physikalische Methoden in der Kunststoffprüfung stellen A. J. Staverman und I. J. Heijboer[1] fest, daß die Wissenschaft jetzt und in der nächsten Zukunft keine erschöpfende Beschreibung aller praktisch wichtigen mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen zu geben vermag. Immerhin sind schon für manche Zwecke die Zug- und Schlagversuche durch wissenschaftliche Methoden ersetzt. Die Verff. geben die Grundrisse einer physikalischen Theorie und behandeln dann im einzelnen die reversiblen und nichtreversiblen Erscheinungen. Bei den ersten hat sich im linearen Bereich die Messung des Schubmoduls zusammen mit der Dämpfung in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz als brauchbar zur Charakterisierung der Kunststoffe erwiesen, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Eine vollständige Beschreibung des nicht-linearen Verhaltens ist wegen der großen Zahl der erforderlichen Konstanten aussichtslos. Auf dem Gebiet der nichtreversiblen Erscheinungen sind bei den Bruchvorgängen einige Fortschritte erzielt worden, die an Hand der Literatur erläutert werden.

[1] Kunststoffe **50**, 23—26 (1960). Central Labor. T.N.O., Delft (Holland). A. Kurtenacker

Die quantitative papierchromatographische Untersuchung des handelsüblichen 4,4-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A, I) auf die in ihm vorkommenden Verunreinigungen *2-(2-Hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan* (II), *2,4-bis-(α,α-Dimethyl-4-hydroxybenzyl)-phenol* (III) und *4,4'-Hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylchroman* (Codimer, IV) (Formeln im Original) beschreiben W. M. Anderson, G. B. Carter und A. J. Landua[1]. — *Arbeitsweise.* Man löst je 0,500 g der reinen Substanzen I—IV in je 100 ml Aceton und beschickt 3 cm vom unteren Rande entfernt die Startlinie von 2 etwa 23×57 cm großen Bogen Whatman-Papier Nr. 1

mit 20 µl der Lösung des reinen I sowie mit je 20 µl I-Lösung, die mit 1, 2, 3 und 4% der Verunreinigungen II—IV versetzt wurden und außerdem mit der gleichen Menge einer genau 0,5%igen acetonischen Lösung des Untersuchungsmateriales, das einen Reinheitsgrad von 88—97% besitzen soll. Betragen die Verunreinigungen weniger als 1%, so löst man 1 g der Analysensubstanz in 50 ml warmem Chlorbenzol, kühlt die Lösung, saugt nach 1stündigem Stehen durch eine Glassinternutsche das Kristallisat ab, wäscht dieses mit 10 ml gekühltem Chlorbenzol, dampft Filtrat und Waschflüssigkeit im Vakuum zur Trockne ein und benützt den Eindampfrückstand für die Trennung, indem man die prozentuale Anreicherung der Verunreinigungen an Hand des Gewichtes des ersten Kristallisates berechnet. Die Abstände der einzelnen Startflecken sollen 7 cm betragen. Man rollt nach dem Auftragen aller Lösungen die Papierbogen zu Zylindern von etwa 23 cm Höhe zusammen und vernäht die Kanten. Nun äquilibriert man je einen Bogen 3 Std lang in Tetrachlorkohlenstoff-Atmosphäre bzw. in Wasserdampf und entwickelt mit den gleichen Fließmitteln aufsteigend 2 bzw. $1^1/_2$ Std lang. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer Lösung von 0,2 g p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat in 60 ml Aceton, anschließend mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge und markiert mit einem weichen Bleistift die Umrisse der Flecken. Im CCl_4-Chromatogramm erscheinen II und IV mit den R_f-Werten 0,3 bzw. 0,7; bei der Trennung mit Wasser zeigt III R_f 0,1. Durch Planimetrieren der Flecken und Vergleich mit denen der Chromatogramme läßt sich der Prozentgehalt der genannten Verunreinigungen bestimmen. (Skizzen von Chromatogrammen und Tabellen im Original.)

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1214—1217 (1959). Shell Chem. Corp., Houston, Tex. (USA). K. Söllner

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von ionisierbaren Endgruppen in Hochpolymeren wird von S. R. Palit[1] angegeben. Diese beruht darauf, daß ionisierbare Endgruppen mit kationischen bzw. anionischen Farbstoffen reagieren. Das gebildete Farbsalz wird ausgeschüttelt und colorimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung der *Endgruppen in Methylmethacrylat* oder *Styrol*, das mit Persulfat als Starter polymerisiert wurde, wird *Methylenblau* empfohlen. Es bildet sich ein Addukt Polymeres-Farbstoff, das mit Chloroform ausschüttelbar ist. Zum qualitativen Nachweis von ionisierbaren Endgruppen versetzt man die verd. Polymerenlösung in Chloroform (etwa 0,1—1%ig) mit einer wäßrigen Lösung von Methylenblau (10 mg/l) und mit 0,01 n Salzsäure und schüttelt. Die Färbung der Chloroformschicht zeigt die Anwesenheit von ionisierbaren Endgruppen an.

[1] Makromolekulare Chem. **36**, 89—91 (1959). Indian Assoc. Cultivation of Science, Calcutta (Indien). G. Kainz

Zur Identifizierung von Nylon und verwandten Produkten hydrolysieren J. Haslam und J. Udris[1] die Probe und trennen die erhaltenen Spaltprodukte durch Ring-Papierchromatographie auf. — *Arbeitsweise.* 25 mg des Polymeren wird über Nacht bei 120° C mit verd. Salzsäure (1:1) hydrolysiert. Man dampft zur Trockne ein und nimmt die Spaltprodukte mit 1 ml heißem Äthanol auf. Man bringt 5 µl dieser Lösung auf ein Rundfilter (Whatman Nr. 1), verdunstet das Lösungsmittel und zieht durch die Mitte des Filters einen Baumwollfaden ein. Als mobile Phase dient n-Propanol-Ammoniak (D 0,88)-Wasser (6:3:1). Das Chromatogramm läßt man 1,5—1,75 Std laufen. Man trocknet es an der Luft und dann 20 min bei 105° C. Zum *Nachweis von Basen* und *ε-Aminocapronsäure* besprüht man mit einer Ninhydrinlösung [0,3 g Ninhydrin in einem Gemisch von n-Butanol-2 n-Essigsäure (95:5)]. Nach Trocknen an der Luft erhitzt man 5 min auf 105° C. Zur *Trennung* von *Adipin-* und *Sebacinsäure* bringt man 3 mal je 5 µl

der äthanolischen Lösung auf und entwickelt wie vorhin. Der Nachweis erfolgt mit Methylrot-Boratpuffer [0,03 g Methylrot in 100 ml Pufferlösung (siehe unten)]. Die R_f-Werte der Hydrochloride sind: *p-p'-Diaminodicyclohexylmethan* 1,00; *Hexamethylendiamin* 0,90; *ω-Aminoheptanonsäure* 0,78 und *ε-Aminocapronsäure* 0,73; die R_f-Werte der Säuren: *Sebacinsäure* 0,82; *Adipinsäure* 0,62. Beim R_f-Wert von 0,72 ist ein Ring von Ammoniumchlorid beobachtbar. — *Pufferlösung.* 12,368 g Borsäure + 14,912 g Kaliumchlorid + 35 ml 1 n Natronlauge, aufgefüllt auf 1000 ml; p_H 8,0 ± 0,1.

[1] Analyst **84**, 656—657 (1959). Imperial Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England). G. Kainz

Eine Betriebsmethode zur Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Nylon-Schmelzpulver entwickeln N. K. J. Symons und E. C. McKannan[1] auf folgender Grundlage: Die Probe wird auf 200—240° C erhitzt und der sich ausbildende Dampfdruck gemessen. Die Verff. konstruieren hierfür eine einfache Apparatur, die im wesentlichen aus einer üblichen 50 ml-Subcutanspritze besteht. Die Spritzenhülse wird mit 0,30 (1,0—10,0% H_2O) bzw. 2,50 g Probe (0,1—1,0% H_2O) sowie Siliconöl bis zu 10 ml Gesamtvolumen beschickt, die Spritzenkanüle anschließend durch einen Verschluß ersetzt und die Spritze 45 min in einem Heizblock auf 240° C (Nylon 66) bzw. 200° C (Nylon 610) erhitzt. Die hierbei erfolgende Verschiebung des Spritzenstempels wird an einer Skala abgelesen und stellt bei entsprechender Eichung ein direktes Maß für die Wassermenge dar. Die Apparatur kann sowohl aus Laboratoriumsmitteln zusammengebaut als auch fertig von der Manufacturer's Enginering & Equipment Corp., Hatboro, Pa., bezogen werden. Einzelheiten sind der mit 2 Abbildungen versehenen Originalarbeit zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1990—1992 (1959). Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (USA). H. Garschagen

Eine neue IR-spektroskopische Methode zur Bestimmung von cis- und trans-1,4-Isoprenen in Polyisoprenen beschreibt P. J. Corish[1]. Die Messungen werden im nahen Infrarot bei 2,46 und 2,315 μ durchgeführt. Zur Analyse läßt man 0,5 g der Probe in einem 50 ml-Meßkolben mit Tetrachlorkohlenstoff über Nacht quellen, schüttelt nach weiterer Zugabe des Lösungsmittels etwa 4 Std und füllt zur Marke auf. Von einem eventuellen Rückstand wird abfiltriert und in diesem Falle der Gehalt der Probe durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der Lösung berechnet. Die Eichlösungen werden aus synthetischen Mischungen von *Naturkautschuk*, das zu 97,8% cis-1,4-Isopropen enthält, und *Guttapercha* (98,7% trans-1,4) hergestellt. Als Meßwert kann entweder die spezifische Extinktion ($E^{1\,\%}_{1\,cm}$) der Mischungen bei 2,46 μ oder das Extinktionsverhältnis der Banden bei 2,46 und 2,315 μ dienen. Benzol darf nicht vorhanden sein. Die noch vorkommenden 1,2- und 3,4-Isomere können im gewöhnlich benutzten IR-Gebiet bestimmt werden. Die Arbeit enthält die IR-Spektren von Guttapercha und Naturkautschuk von 1—2,8 μ in Tetrachlorkohlenstoff (d 4 cm, 1%).

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 598—604. Dunlop Res. Centre, Fort Dunlop, Birmingham (England). H. Specker

Zur qualitativen Untersuchung der Flammschutzmittel Tris(1-aziridinyl)-phosphoniumoxyd (APO) und Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) empfehlen T. D. Miles und A. C. Delasanta[1] folgende horizontale papierchromatographische *Arbeitsweise:* In die Mitte eines Whatman-Papier Nr. 3 (Rundfilter) wird ein Loch (⌀ 0,6 cm) für einen Papierdocht geschnitten, der in eine mit 6 n Salzsäure-Butanol (1:4) beschickte Petri-Schale eintaucht. Das Filter,

welches etwas größer als die Schale sein muß, wird auf diese aufgelegt. Man trägt mit einer Mikropipette etwa 125 μl Probelösung auf, stülpt über das Filter eine zweite Petri-Schale und chromatographiert solange, bis $^2/_3$ der Filterfläche benetzt sind. Nach Markieren der Lösungsmittelfront wird an der Luft getrocknet, das Papier mit einigen Millilitern Ammoniummolybdatreagens (siehe unten) übergossen und einer kräftigen Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. Hierbei ist APO als gelber Ring mit dem R_f-Wert 0,77 $\pm$ 0,02 und THPC als blauer Ring mit einem R_f-Wert von 0,44 $\pm$ 0,03 zu erkennen. — Während reine Lösungen und Imprägnierbäder direkt aufgetragen werden können, muß zum Nachweis in imprägnierten Stoffen eine Extraktion vorgenommen werden. 5—10 g Probe werden mit 300 ml 1%iger Salzsäure gekocht, bis etwa 50 ml Lösung zurückbleiben, welche anschließend chromatographiert werden. THPC kann unter diesen Bedingungen nicht mehr nachgewiesen werden. — Die beschriebene Nachweisreaktion wird durch die in Flammschutzmitteln üblicherweise enthaltenen Begleitsubstanzen nicht gestört. — *Ammoniummolybdatreagens.* 117 g 85%ige Molybdänsäure, 300 ml Wasser und 120 ml konz. Ammoniaklösung werden auf 800 ml verdünnt und diese Lösung wird nach Erkalten zu einer Mischung von 500 ml konz. Salpetersäure und 700 ml Wasser gegeben. Nach Zugabe von 3—4 Tr. 10%iger Natriumphosphatlösung läßt man vom Niederschlag absitzen und filtriert vor Gebrauch.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2051—2052 (1959). Res. and Engng. Center, Natick, Mass. (USA). H. Garschagen

Die Möglichkeit zur Trennung von waschaktiven Substanzen durch Ionenaustausch schildert R. Wickbold[1]. Die waschaktiven Substanzen (WAS), in der Hauptsache anionaktive (a-WAS), nicht-ionogene (n-WAS) und Fettseifen, verhalten sich in wäßriger Lösung — wahrscheinlich auf Grund ihrer micellartigen Struktur — am Ionenaustauscher nicht normal. Verf. empfiehlt ein Gemisch Methanol-Methylenchlorid (80:20) als Lösungsmittel. Als Kationenaustauscher sind alle stark sauren Typen geeignet, als Anionenaustauscher wird Dowex 21K verwendet. Die Trennung a-WAS/n-WAS kann nach dem 2-Säulenverfahren (Kationenaustauscher/Anionenaustauscher) oder nach dem Mischbettverfahren ausgeführt werden. Im Durchlauf erscheint die n-WAS und kann nach Abdampfen des Lösungsmittels ausgewogen und durch spezielle Reaktionen näher identifiziert werden. Beim Mischbett ist im Durchlauf außerdem freie Salzsäure vorhanden, die bei empfindlichen n-WAS vor dem Eindampfen neutralisiert werden muß. — Die a-WAS werden mit 15%iger Salzsäure in Lösungsmittelgemisch eluiert. Beim Mischbett entsteht dabei Natriumchlorid, das nach je 3—4 Versuchen durch Waschen mit Salzsäure und Wasser von der Säule entfernt werden muß. Die n-WAS werden zu 99,5—100,5%, die a-WAS zu 98—102% wiedergefunden. Für die Trennung Seife/n-WAS ist nur das 2-Säulenverfahren geeignet. Die n-WAS läuft durch, während die Fettsäure mit alkoholischer Salzsäure vom Anionfilter eluiert wird. Das Eluat wird nach Eindampfen und Wiederaufnehmen mit wäßrigem Alkohol mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Petroläther wird abgedampft, der Rückstand in Isopropanol aufgenommen und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Nach 15 min wird die überschüssige Lauge zurücktitriert. Für die Trennung a-WAS/Seife wird das Mischbettverfahren oder ein Anionenaustauscher in Cl^--Form verwendet. Im letzten Falle läuft das Natriumsalz der Fettsäure wie eine nichtionogene Substanz durch. Für die Trennung aller dreier Komponenten a-WAS/Seife/n-WAS wird folgendes Vorgehen empfohlen: Die Lösung wird hintereinander durch 3 Säulen — einen Kationenaustauscher, einen Anionenaustauscher in der Chloridform und einen Anionenaustauscher in der Hydroxylform — geschickt. Im Kationenaustauscher werden die Salze in die freien Säuren umgesetzt.

In der 2. Säule werden die Sulfosäuren und die Alkylschwefelsäuren adsorbiert, die äquivalente Menge Salzsäure geht in Lösung. Der Anionenaustauscher in der OH^--Form bindet die Salzsäure und die Fettsäuren. Die n-WAS befindet sich allein im Durchlauf. Dann werden mit alkoholischer Salzsäure von der 2. Säule die Sulfo- und Alkylschwefelsäuren, von der 3. Säule die Fettsäuren eluiert.

[1] Seifen, Öle, Fette, Wachse **86**, 79—82 (1960). MARGOT ZIMMERMANN

Eine papierchromatographische Trennung der Bestandteile des mit Jod-131 markierten Bengal-Rot (Tetrajodtetrachlorfluorescein) führten F. W. LIMA und R. R. PIERONI[1] durch. Mit 20%iger butanolischer Essigsäure lassen sich zwei Komponenten (R_f 0,98 und R_f 0), mit einer Mischung von 70% Wasser, 25% Äthanol und 5% Ammoniak (1:1) vier Komponenten, eine farblose (R_f 0,35) und drei farbige (R_f 0,60), trennen. Es findet kein Austausch von freiem Jod (R_f 0,1 bzw. 0,65) mit dem gebundenen radioaktiven statt.

[1] Nature (London) **184**, Suppl. 14, 1065 (1959). Inst. Energia Atomica S. Paulo (Brasilien). W. GRÜTZ

Bei der Bestimmung von Borsäure in färbenden Haarspülmitteln kann nach G. T. WALKER[1] die übliche Mannittitration gegen Phenolphthalein nicht angewendet werden. Deshalb wird die Analyse potentiometrisch mit einem Cambridge-p_H-Meter durchgeführt. Als Vergleichselektroden sind Glas- und Kalomelelektroden geeignet. Der p_H-Wert der zu titrierenden Lösung wird auf 6,3 eingestellt, dann gibt man genügend Mannit zu und titriert potentiometrisch auf p_H 8.

[1] Seifen, Öle, Fette, Wachse **86**, 119 (1960). MARGOT ZIMMERMANN

Für die Bestimmung der Lipoidfraktionen des Tabaks wendet D. N. HELLIER[1] folgendes *Verfahren* an: Man extrahiert 30 g trockenen, geschroteten Tabak im Soxhlet 10 Std lang mit 150 ml absol. Äthanol, dampft den Auszug auf 100 ml ein und bringt 5 ml des Konzentrates in Form eines Bandes auf den unteren Rand eines Viertelbogens Whatman-Papier Nr. 3. Nach dem Trocknen chromatographiert man zur Entfernung der wasserlöslichen Bestandteile absteigend mit 2%iger Essigsäure. Dann trocknet man das Chromatogramm an der Luft, schneidet einen Streifen, der die Startlinie enthält, ab und eluiert diesen mit Petroläther, wodurch das Weichharz gewonnen wird, bestehend aus *Kohlenwasserstoffen* C_{29}—C_{31}, *gesätt. Fettsäuren* C_{12}—C_{20} (frei oder in Form von Glyceriden oder Estern, hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehend), *ungesätt. Fettsäuren*, *Glycerin*, *Solanesol*, *Neophytodien* (frei oder verestert) und *Sitosterolen*. Die anschließende Eluierung mit Diäthyläther ergibt das *Hartwachs* „A" mit 41,0% Harzsäuren. Erschöpft man zuletzt den Streifen mit Äthanol, so erhält man die Fraktion *Hartwachs* „B", welche neutrale Reaktion zeigt. (Tabelle mit Analysenwerten einiger Tabaksorten im Original.)

[1] Chem. and Ind. **1959**, 260—261. Carreras Ltd., London (England).
K. SÖLLNER

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Alkaloide. R. J. ABERNETHY, J. VILLAUDY und E. THOMPSON[1] weisen darauf hin, daß eine Mischung von Acetonitril und Diäthyläther (1:2, v/v) zur *Extraktion der Alkaloide aus biologischem Material* sehr geeignet ist.

[1] J. forensic Sci. **4**, 486—491 (1959). Office of the Coroner, Div. Toxicol., Hall of Justice, Los Angeles, Calif. (USA). E. BAYER

Die spektrophotometrische Mikrobestimmung von Alkaloiden im UV-Licht mit Tetraphenyloborat zur Kontrolle pharmazeutischer Präparate beschreiben J.-A. Gautier, J. Renault und J. Rabiant[1]. *In einfachen Lösungen* wird ein Alkaloid wie folgt bestimmt: Eine Probe mit 1—2,5 mg Alkaloid wird in 10—30 ml Wasser gelöst und mit 2 Tr. 10%iger Essigsäure angesäuert (p_H etwa 5), jetzt werden 2 Tr. 10%ige Aluminiumchloridlösung und das 2—3fache der theoretischen Menge an 0,2%iger Natriumtetraphenyloboratlösung (TPB) zugesetzt und 1 Std bei 30 bis 40° C warmgestellt. Nach dem Abkühlen filtriert man durch eine Porzellanfritte und wäscht mit 7, 5, 3, 2 ml Waschlösung (1 ml Reagens mit 100 ml 1%iger Essigsäure verdünnen), zuletzt mit 1 ml Wasser. Der Niederschlag wird mit einigen Millilitern Acetonitril gelöst, 3—4 mal mit dem Lösungsmittel in einen 25 ml- oder 50 ml-Meßkolben nachgespült und dieser zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt in 10 mm-Schichtdicke bei den angegebenen Wellenlängen (266, 274, 285, 288, 292,5, 302. 304, 311 nm). Testlösungen verschiedener Alkaloide werden ebenso gemessen. Aus einer einfachen Formel läßt sich die Konzentration des gesuchten Alkaloides ermitteln. — *Zur Bestimmung eines Alkaloids aus komplexen Lösungen* muß dieses vorher extrahiert werden. 5 g Probe mit etwa 2,5 mg Alkaloid (*Codein, Codethylin, Atropin* o. a.) werden mit 25 ml Wasser verdünnt, 5 ml 10% Na_2CO_3-Lösung werden zugegeben, und es wird 3 mal je 10 ml Chloroform, zuletzt noch 1 mal mit 5 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden 3 mal mit je 10 ml und 1 mal mit 5 ml 2%iger Essigsäure geschüttelt, die wäßrigen Auszüge auf etwa 15 ml eingedampft und dann werden wie oben beschrieben die Fällung und Endbestimmung durchgeführt. — Bei der *gleichzeitigen Bestimmung von Pilocarpin und Procain*in wäßrigen aromatischen Extrakten werden beide mit TPB gefällt und in Acetonitril gelöst. Das Procain wird bei 292,5 nm gemessen, wobei das Pilocarpin nicht stört, und nach gegebener Formel berechnet. Mit der gleichen Lösung wird bei 274 nm die Extinktion ermittelt, die sich aus der des Pilocarpins und Procains zusammensetzt. Aus den molekularen Extinktionskoeffizienten, die man aus reinen Lösungen vorher ermittelt, errechnet man nach gegebener Formel den Gehalt an Pilocarpin. — Der relative Analysenfehler liegt maximal bei ± 3%, bei einer Analysendauer von etwa 60 min.

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 491—497 (1959). Fac. Pharmac., Paris (Frankreich).
H. Pohl

Die Anwendung von Mayers Reagens als Sprühreagens zum papierchromatographischen (p-chr) Nachweis von Alkaloiden führen S. C. Pan und G. H. Wagman[1] nach folgender *Arbeitstechnik* aus. Man besprüht das getrocknete P-chr mit 1%iger wäßriger Quecksilber(II)-chloridlösung, trocknet und besprüht dann mit 0,5%iger wäßriger Kaliumjodidlösung, wobei man beachten muß, daß die Kaliumjodidlösung keinesfalls im Überschuß angewendet werden darf. Die Alkaloide erscheinen dann als weiße Flecken auf lachsrotem Untergrund, der durch die Bildung von Quecksilber(II)-jodid entsteht. Ein Überschuß an Kaliumjodid würde den rötlichen Grund unter Komplexbildung aufhellen. Die Reaktion verläuft positiv mit allen Alkaloiden, die mit Mayers Reagens Fällungen bilden, außerdem mit *Äthanolamin, Lysin, Histidin, Adenin, Adenosin, Adenylsäure, Neomycin, Thiamin, Methionin* und *Glutathion*, während Harnstoff, Acetamid, Glycin, Alanin, Uridin und Coffein nicht reagieren.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 428 (1959). Squibb Inst. Med. Res., New Brunswick, N. J. (USA). K. Söllner

Zur Analyse von Alkaloiden hat H. Witkowski[1] das chromatographische Verfahren auf einem mit Kationenaustauscher bedeckten Papier[2] mit Erfolg angewendet. Der chromatographische Vorgang gründet sich auf die Tatsache,

daß die zwischen den Cellulosefasern befindlichen Ionenaustauscherkörner aus dem Papier eine Mikroaustauschersäule machen, an der die jeweiligen Unterschiede in dem Sorptionsvermögen einzelner organischer Kationen, zu denen auch die Alkaloide gehören, zur Geltung kommen können. Da die am Papier von dem zu untersuchenden Kation eingenommene Fläche der betreffenden Milliäquivalentmenge proportional ist, eignet sich das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung einzelner Alkaloide. — *Arbeitsweise.* In die Vertiefungen, von etwa 1,5 ml Inhalt, einer Glasplatte in dem schon früher beschriebenen chromatographischen Schrank[2] werden 0,1—0,8 ml der 0,01 m wäßrigen Lösungen der Sulfate, Hydrochloride oder Nitrate der zu untersuchenden Alkaloide *(Chinin, Cinchonin, Nicotin, Spartein, Lupinin, Morphin, Codein, Strychnin)* eingebracht und zum Endvolumen von 0,8 ml mit Wasser ergänzt. In diese Flüssigkeitsmenge von etwa p_H 4 werden die unteren Enden der gleich großen, 1 cm breiten Papierstreifen eingetaucht, die mit einem Kationenaustauscher (Phenolformaldehydharz; H^+-Form) bedeckt worden sind; die oberen Enden der Streifen werden mit Ligninröllchen zum Aufsaugen des überschüssigen Wassers versehen. Man gibt dann 0,1 ml Wasser in die leergewordenen Vertiefungen, um die nicht gebundenen Alkaloide von unten nach oben zu führen. Die noch feuchten Papierstreifen werden mit modifiziertem Dragendorffschem Reagens entwickelt. Zwischen den Flächen der entstandenen orangegefärbten Flecken und der Menge des betreffenden Alkaloids besteht für einwertige und zweiwertige Alkaloide lineare Beziehung. Strychnin verhält sich dabei wie eine einwertige Base. — *Bestimmung von Chinin bzw. von Codein in Tabletten.* Die zu untersuchenden Tabletten werden in Wasser zu einer Alkaloidkonzentration von annähernd 0,5 mg/ml gelöst; die in den Tabletten vorhandenen Zumischungen (Zucker, Ca-, Na-Salze u. dgl.) stören den chromatographischen Vorgang nicht, falls ihre Konzentration nicht 0,3 n erreicht; die wasserunlöslichen Beimengungen setzen sich am Boden des Lösungskolbens ab, auch ohne zu stören. Von der oberen klaren Lösung wird genau 1 ml in die Vertiefung der Glasplatte im chromatographischen Schrank einpipettiert und die Analyse auf die oben beschriebene Art vorgenommen; der Prozentgehalt des betreffenden Alkaloids wird durch den Vergleich mit den gleichzeitig ausgeführten Untersuchungen der Standardlösungen visuell ermittelt oder aus der Eichgeraden graphisch[2] festgestellt. — *Bestimmung von Nicotin im Tabak.* Der Tabak wird getrocknet und unter Zusatz von 2 Tr. 2 n Salzsäure mit 70%igem Äthanol in einem 10 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Dann wird 12 Std geschüttelt. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit werden 0,5 ml auf die oben angegebene Art untersucht; das auf graphischem Weg erhaltene Resultat gibt die Gesamtmenge der Alkaloide als Nicotingehalt des Tabaks an. — Die relativen Bestimmungsfehler sind nicht größer als etwa 3%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 317—320 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). — [2] Witkowski, H.: Roczn. Chem. **30**, 540 (1956).

M. Hřivnáč

A. Lewandowski und H. Witkowski[1] verwenden das vorstehend beschriebene Verfahren zur *Bestimmung der Alkaloide in den Samen der gelben Lupine (Lupinus luteus).* Für die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse ist es von großer Bedeutung, wie die Zerkleinerung der Samen, die Extraktion und die Reinigung des gewonnenen rohen Alkaloidextraktes durchgeführt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g der fein zerriebenen, bei 60° C getrockneten Samen werden in einem Mörser mit 10 ml 10%iger KOH-Lösung 20 min stehen gelassen und danach unter Zugabe von 20 g Kieselgur zu trockenem homogenem Pulver zerrieben. Dieses Pulver wird in einem Schliffkolben mit 20 ml reinstem Chloroform übergossen und 12 Std lang jede halbe Std durchgeschüttelt; danach wird filtriert und das Filtrat mit einem Überschuß an 0,1 n Perchlorsäure versetzt, um das Spartein in Lösung zu halten.

Das Chloroform wird auf dem Wasserbade völlig abdestilliert und der gebildete zweiphasige Rückstand unter Nachspülen mit 3mal je 5 ml Petroläther und 5mal je 5—10 ml 0,1 n Essigsäure in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach jedem Zusatz läßt man zur Phasentrennung stehen. Die wäßrigen Phasen werden auf 1 ml Endvolumen eingedampft, dann wird der Überschuß an freier Perchlorsäure mit 10%iger KOH-Lösung gegen Dinitrophenol als Indicator neutralisiert. Man setzt 1 ml reines Äthanol zu, läßt 30 min zum Ausfällen des Kaliumperchlorats in der Kälte stehen, filtriert in einen Filtertiegel, wäscht mit 80%igem Äthanol und füllt das Filtrat samt der Waschflüssigkeit in einem 5 ml-Meßkolben mit 80%igem Äthanol zur Marke auf. 0,5 ml der Flüssigkeit werden in die Vertiefungen der Glasplatte in dem chromatographischen Schrank eingeführt und dort mit 0,3 ml Wasser zum Endvolumen 0,8 ml ergänzt; in die benachbarten Vertiefungen werden geeignete Mengen der 0,1%igen Standardlösungen der untersuchten Alkaloide (Spartein, Lupinin) einpipettiert und wieder mit Wasser auf 0,8 ml ergänzt. Man chromatographiert dann wie früher beschrieben. Durch den Vergleich der Fleckenflächen mit der vorher aufgestellten Eichgeraden wird der Gesamtgehalt an den Alkaloiden (Spartein + Lupinin) ermittelt. Da für die beiden Alkaloide in reinem Zustand eng benachbarte Eichgeraden vorliegen, kann man unter Berücksichtigung des bekannten Mengenverhältnisses Spartein : Lupinin (1 : 2) die Gehalte an den einzelnen Komponenten mit ausreichender Genauigkeit ermitteln. — Die Methode ist einfach in der Durchführung und erfordert im Vergleich mit den meist benutzten gravimetrischen Bestimmungsverfahren nur geringe Ausgangsmengen des pflanzlichen Extrakts. Die erhaltenen Resultate sind gut reproduzierbar.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 321—327 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Die vergleichende Bestimmung des Alkaloidgehaltes gepulverter Belladonnablätter nach den Analysenmethoden verschiedener Arzneibücher führen J. Delga, C. Pallaget und J. Cariou[1] durch. Für die Aufarbeitung der Extrakte wenden die Autoren folgende *Arbeitsweisen* an: *Trennung der Alkaloide.* Diese erfolgt durch Elektrophorese in Pufferlösung von p_H 10,5 nach Britton und Robinson[2] oder in Veronal-Veronalnatriumpuffer von p_H 8,6 im Apparat von Macheboeuf und Rebeyrotte[3] oder durch Chromatographie[4]. — *Bestimmung der Gesamt-Tropasäure.* Man dampft nach dem Verfahren von A. Berggren und M. Nordberg[5] eine 0,25 g Blattpulver entsprechende, titrierte Menge des Auszuges zur Trockne ein, übergießt den Rückstand mit 8 ml dest. Wasser und 0,6 ml 5 n Natronlauge, erwärmt 15 min lang auf dem siedenden Wasserbad, fügt zu der abgekühlten Lösung 0,8 ml 5 n Salzsäure und ergänzt mit Wasser auf 10 ml. Von dieser Lösung ermittelt man die UV-Absorption bei 255,5 und 260 nm. Nach Abzug der Werte für die UV-Absorption einer der titrierten Menge Atropin entsprechenden Lösung dieses Alkaloides bei den gleichen Wellenlängen entspricht die restliche UV-Absorption der Tropasäure. — *Bestimmung der veresterten Tropasäure.* Man dampft in einem Porzellanschälchen die 0,05 g Blattpulver entsprechende Extraktmenge zur Trockne ein, gibt zum Rückstand 1 ml rauchende Salpetersäure, verdampft diese innerhalb von 30 min zur Trockne und bringt das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen mit 3mal 2 ml wasserfreiem Aceton in ein Zentrifugenglas. Nach Zusatz von 20 Tr. methanolischer Kalilauge füllt man mit Aceton zu 10 ml auf, zentrifugiert und bestimmt die Intensität der Purpurviolettfärbung genau 10 min nach Zusatz der Alkalilösung mit Filter S 57 im Pulfrich-Photometer. — *Bestimmung der organischen Basen.* Man verdampft den 0,01 g Blattpulver entsprechenden Ätherextrakt in einem Zentrifugenglas mit Schliffstopfen zur Trockne, nimmt den

Rückstand in 8 ml Dichloräthan auf, gibt 0,5 ml wäßrige Helianthinlösung zu, schüttelt 1 min lang, zentrifugiert und trennt mittels einer Feinpipette die wäßrige Phase möglichst vollständig ab. Dann versetzt man 5 ml der Dichloräthanlösung mit 2 ml alkoholischer Schwefelsäure, ermittelt die Extinktion der Rotfärbung im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 und vergleicht den Wert mit denen analog behandelter Standardlösungen von Atropin. (Physiologische Testung der Alkaloidkonzentration im Original.)

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 522—531 (1959). Hôp. militaire, Val-de-Grâce (Frankreich). — [2] MARINI-BETTOLO, G. B., u. S. A. COCH-FRUGONI: Gazz. chim. ital. **86**, 1324 (1956); vgl. diese Z. **158**, 141 (1957). — [3] BOTTOMLEY, W., u. P. I. MORTIMER: Australian J. Chem. **7**, 189 (1954). — [4] THOMAS, G., u. P. ROLAND: Ann. pharmac. franç. **12**, 318 (1954); vgl. diese Z. **145**, 79 (1955). — [5] Farm. Revy **10**, 177 (1952); vgl. diese Z. **142**, 447 (1954). K. SÖLLNER

Zur Bestimmung von Atropin und Tropasäure werden diese nach J. LEVINE und J. E. ROE[1] in Lösung nitriert, dann zu aromatischen Aminen reduziert und diazotiert. Mit dem Reagens von BRATTON-MARSHALL, dem N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin, wird eine Farbreaktion erzeugt, die bis zu 4,0 mg dem Beerschen Gesetz genügt. — *Arbeitsweise.* Zu der Probe (mit etwa 1 mg Atropinsulfat) gibt man im Mörser (unter Umständen nach Wasserzugabe) 1 ml 1 n Natriumhydrogencarbonatlösung und 4 g Celite 545. Nach Durchknetung mit einem Spatel zu gleichmäßiger Mischung wird die Masse in eine Säule *A* gebracht. Dann gibt man 1 g trockenes Celite, das ebenfalls mit dem Spatel bearbeitet wurde, auf die Säule und preßt die gesamte Masse zusammen. Ferner wird eine zweite Säule *B* aus 3 g Celite und 2,0 ml 0,2 n Schwefelsäure ebenso beschickt und wiederum mit 1 g trockenem Celite bedeckt. Die Säulen von 25 × 200 mm, in die am Boden Glaswolle gepackt ist, werden so übereinander angeordnet, daß die Lösung von *A* in *B* tropfen kann. Dann läßt man 100 ml wassergewaschenes Chloroform durch die Säulen laufen und zusätzlich 25 ml Chloroform durch Säule *B*. Darauf gibt man auf Säule *A* eine Lösung von 0,3 ml Eisessig in 5 ml Äther, ferner 100 ml Äther und sammelt das Eluat in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben. Nach Zusatz von 3 ml konz. Ammoniaklösung wird das Eluat auf dem Dampfbad mit Hilfe eines Luftstromes zur Trockne verdampft. Auf die Säule *B* wird 1 ml konz. Ammoniaklösung gegeben und mit 100 ml Chloroform eluiert. Zur Vertreibung des Ammoniaks wird auf dem Dampfbad bis auf 35 ml eingedampft. Dann gibt man 2 Tr. Salzsäure zu und verdampft weiter bis zur Trockne. Zu den Rückständen gibt man 1 ml rauchende Salpetersäure, bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt bei kräftigem Dampfstrom 30 min auf dem Dampfbad. Nach Zusatz von 10 ml Wasser fügt man 2 ml Ammoniaklösung, etwa 50 g Natriumhydrosulfit und 5 ml 5%ige Natriumnitritlösung zu und erhitzt 5 min auf dem Dampfbad. Nach Abkühlung in Leitungswasser werden 1 ml konz. Salzsäure und nach 5 min 10 ml 5%ige Sulfaminsäurelösung zugesetzt. Nitrose Dämpfe werden weggeblasen. Darauf werden 25 mg festes N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid zugegeben und in einem Meßkolben aufgefüllt. Bei 550 nm wird nach 0,5—4 Std die Absorption gemessen. — Für die Atropinvergleichslösungen wird Atropinsulfatlösung im 125 ml-Erlenmeyer-Kolben zur Trockne verdampft und ebenso behandelt. Für Tropasäure wird zu 2 ml Lösung mit 100—200 μg Atropinsulfat 1 ml 2 n Natronlauge gegeben und zur Trockne verdampft. Für den Tropasäureleerwert wird eine Mischung von 100 ml Äther, 3 ml Ammoniaklösung und 0,25 ml Eisessig zur Trockne verdampft. Danach erfolgt die obige Behandlung.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 693—696 (1959). Dpt. Health, Educat, Welfare, Washington, D.C. (USA). B. ROSSMANN

Die papierchromatographische Untersuchung der Alkaloidfraktion von Amanita pantherina wird von L. R. Brady und V. E. Tyler jr.[1] nach folgendem *Verfahren* durchgeführt: Man trocknet die in Scheiben geschnittenen Pilze während 3—5 Tagen bei 48° C, zerkleinert das Trockenmaterial zu einem groben Pulver und befeuchtet von diesem 1,5 kg mit Petroläther. Dann bringt man die Masse in einen großen Perkolator und entfettet mit Petroläther, bis man 7,35 l Extrakt erhalten hat. Nun läßt man das dem Perkolator entnommene Extraktionsgut an der Luft trocknen, befeuchtet es mit 70%igem Äthanol, füllt es wieder in den Perkolator und extrahiert nach 20stündiger Maceration mit dem gleichen Lösungsmittel, bis 14 l Extrakt vorliegen. Diesen Auszug dampft man im Vakuum bei 60° C bis zur Sirupkonsistenz ein. Dann nimmt man den Eindampfrückstand in 2 l 1%iger Salzsäure auf, filtriert von dem Ungelösten ab und schüttelt das Filtrat 4mal mit je 200 ml Chloroform (Clf) aus. Anschließend alkalisiert man die saure wäßrige Lösung mit Ammoniak, schüttelt weitere 5mal mit je 200 ml Clf aus und dampft diese letzten Clf-Auszüge miteinander bei 45° C im Vakuum auf 10 ml ein. 5 ml des Konzentrates schüttelt man nun mit 5, 3 und 2 ml 2%iger Salzsäure aus, alkalisiert die vereinigten Säureausschüttelungen mit Ammoniak und schüttelt erneut mit 2, 2 und 1 ml Clf aus. Nun beschickt man die Startlinie eines Whatman-Papierbogens Nr. 1 mit 100 μl der vereinigten Clf-Auszüge sowie mit je 10 μl von Lösungen bekannten Gehaltes von *Hyoscyamin* (I), *Scopolamin* (II) und *Bufotenin* (III) und ebenso mit einer Mischung der drei Bezugslösungen sowie mit einer zweiten Mischung, der man die Clf-Lösung des gereinigten Extraktes aus dem Pilz zugesetzt hatte. Nach dem Trocknen chromatographiert man aufsteigend mit der oberen Phase des Systems n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) 18—20 Std lang, trocknet und besprüht mit folgenden Reagentien: a) Dragendorff-Reagens, modifiziert nach H. Thies und F. W. Reuther[2], das mit den meisten Alkaloiden orangegefärbte Flecken bildet. b) 1%ige methanolische Zimtaldehydlösung mit anschließender Behandlung mit Salzsäuredämpfen, wobei viele Indol-Derivate orange bis lachsrot gefärbt werden. c) 2%ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 1,2 n Salzsäure, womit sich viele Indol-Derivate blau bis purpurrot färben. d) Paulys Reagens[3], welches mit phenolischen OH-Gruppen und mit Imidazolen orange bis rötliche Flecken gibt. Es entstehen drei getrennte Flecken, deren Farben und R_f-Werte aber nicht genau mit denen der getrennt aufgetragenen von I, II und III übereinstimmen. Jedoch zeigen die dem Pilzextrakt zugesetzten Bezugssubstanzen dieselben R_f-Werte wie die Substanzen des Extraktes allein. Die chromatographische Trennung läßt sich auch mit n-Propanol-1 n Ammoniak (4:1) durchführen. (Tabellen mit R_f-Werten und Färbungen im Original.)

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 48, 417—419 (1959). Drug Plant Lab., College Pharmacy, Univ. Washington (USA). — [2] Naturwissenschaften **41**, 230 (1954); vgl. diese Z. **144**, 318 (1955). — [3] Block, R. J., R. Le Strange u. G. Zweig: „Paper Chromatography", S. 64. Academic Press Inc. New York 1952.

K. Söllner

Zur Reinheitsprüfung von Chelidoninhydrochlorid und Bestimmung der gesamten Alkaloide in der Schöllkrautwurzel (Chelidonium maius) haben J. Ochyńska und L. Krówczyński[1] eine komplexometrische Titrationsmethode entwickelt. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Chelidonin mit Jodowismutat in essigsaurer Lösung (p_H 2—3) einen orangegefärbten, schwer löslichen Niederschlag, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{19}O_5N) \cdot HJ \cdot BiJ_3$ (Mol.-Gew. 1071,51) bildet. Man fällt mit einer bekannten, überschüssigen Menge Jodwismutat und bestimmt im Filtrat den unverbrauchten Wismutrest durch Titration mit ÄDTA-Lösung bis zur Entfärbung. Bei der Bestimmung der Summe der Alkaloide im Chloroformextrakt[2] der Schöllkrautwurzel wird zur Rücktitration des Wismuts

Xylenolorange als Indicator zugefügt, da der Titrationsendpunkt an der Entfärbung nicht scharf zu erfassen ist. — *Ausführung. a) Zur Gehaltsbestimmung von Chelidoninhydrochlorid* löst man 25—60 mg der zu untersuchenden Probe in 30 ml warmer 20%iger Essigsäure, versetzt nach dem Abkühlen in einem 50 ml-Meßkolben mit genau 5 ml 0,25 m Jodowismutsäure (siehe unten), füllt mit 20%iger Essigsäure zur Marke auf und filtriert nach 10 min. Eine Abnahme von 25 ml Filtrat wird mit 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung und 1 ml etwa 0,1 n Natriumthiosulfatlösung versetzt (zur Beseitigung des gegebenenfalls freigesetzten Jods) und ohne Indicatorzugabe mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Entfärbung titriert. Auf die gleiche Art wird die Blindbestimmung (ohne Chelidoninhydrochlorid) vorgenommen. 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 17,67 mg Chelidonin bzw. 19,49 mg Chelidoninhydrochlorid. Die Analysenfehler betragen im Mittel etwa $\pm 1\%$ relativ. — *a) Für die Bestimmung der Summe der Alkaloide* schüttelt man 8 g trockene, fein verpulverte Schöllkrautwurzel mit 25 ml Äthanol und 1 ml konz. Schwefelsäure, verdampft das Äthanol auf dem siedendem Wasserbad, gibt 6 ml 40%ige KOH-Lösung zum Rückstand und schüttelt anschließend mit genau 200 g Chloroform 30 min gut durch. Der Extrakt wird durch ein trockenes Filter filtriert, aus genau 160 g des Filtrates wird das Chloroform völlig abgedampft, der Rückstand in 10 ml Chloroform gelöst und nach Versetzen mit 20 ml 0,05 n Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Chloroformgeruchs erwärmt. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf genau 20 g Gesamtgewicht auf, filtriert durch ein trockenes Filter, bringt genau 18 g des Filtrates in einen 50 ml-Meßkolben und behandelt dort weiter wie oben beschrieben mit dem Unterschied, daß die Titration mit ÄDTA-Lösung unter Zugabe von 6 Tr. 0,1%iger Xylenolorangelösung als Indicator vorgenommen wird (Farbumschlag von Rot nach Gelb). Auf dieselbe Art wird der Blindverbrauch der Maßlösung bestimmt. Die Gesamtmenge der Alkaloide wird als Chelidonin berechnet, 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 17,67 mg Chelidonin. — *Jodowismutsäurelösung.* Man löst 58,25 g Bi_2O_3 in 300 ml farbloser, frisch dest. Jodwasserstoffsäure (D 1,7) und füllt mit Wasser zu 1 Liter auf. Die Lösung ist im Dunkeln höchstens 2 Wochen beständig.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 309—315 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad., Lublin (Polen). — [2] Gertig, H.: Acta Polon. pharm. **13**, 416 (1956). M. Hřivnáč

Zur Morphinbestimmung titriert S. Wolf[1] die OH-Gruppe mit isopropanolischer Kalilauge; die Substanz wird ebenfalls in Isopropanol gelöst. Zur Titration wird ein neuentwickeltes, automatisches Titriergerät verwendet, das einerseits die Reagenszugabe kontinuierlich vornimmt, andererseits den gesamten Verlauf der Titration registriert. *Morphin und Codein* lassen sich nebeneinander dadurch bestimmen, daß die Gesamtalkaloide durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig ermittelt werden, während der Morphingehalt in einer zweiten Probe nach obigem Verfahren festgestellt wird. Aus der Differenz ergibt sich der Gehalt an Codein.

[1] Naturwissenschaften **46**, 649 (1959). Metrohm A.G., Herisau (Schweiz).
B. Rossmann

Über mikrochemische Nachweisreaktionen für Alkaloide, Barbiturate, Sulfonamide und andere Substanzen auf Grund charakteristischer Kristallbildung berichtet Th. P. A. van der Wegen[1]. — *Verfahren.* Man versetzt auf einem Objektträger 1 Tr. der sauren oder neutralen Lösung der zu identifizierenden Substanz mit 1 Tr. Reagens, wartet, gegebenenfalls unter Erwärmen, die Kristallbildung ab und betrachtet unter dem Mikroskop. Im folgenden werden für jeden Stoff Lösungsmittel, Reagens und Charakteristik der entstandenen Kristalle in Stichworten an-

gegeben, soweit diese in Form von Zeichnungen dem Original beigefügt sind. *Benzoylecgonin.* n HCl + Platinchlorid: Tropfen, nach einiger Zeit in doppelbrechende Nadeln mit baumartigen Verzweigungen übergehend. Neutral + Platinchlorid: breitere, wenig verzweigte Nadeln, stark doppelbrechend. n HCl + Goldchlorid: zarte dünne Nädelchen in sternförmigen Aggregaten, doppelbrechend. n HCl + Kaliumhexacyanoferrat(III): grüngelbe, sternförmig zusammengewachsene Prismen. Neutral + Martini-Reagens: dunkle doppelbrechende sternförmige Kristalle. *Cocain.* Neutral + Platinchlorid: doppelbrechende, feder- und haarförmige Aggregate. Neutral oder n HCl + Chlorid: nach Erwärmen rasterförmige Dendriten, doppelbrechend. n HCl + Kaliumhexacyanoferrat(II): aneinanderkristallisierte 6seitige Tafeln, stark doppelbrechend. n HCl + Kaliumhexacyanoferrat(III): dünne, gelbgrüne Rauten in rosettenförmiger Anordnung. Neutral, konzentriert + Kaliumpermanganat (1:100): große zackige Komplexe von violetter Farbe. Neutral + Martini-Reagens: sehr kleine nadelförmige Kristalle, oft zu sternförmigen Aggregaten zusammengewachsen. *Dial.* Ätherlösung: Nach dem Verdunsten dendritenförmige Gebilde. Löst man diese in 1 Tr. 2 n Ammoniak und gibt 1 Tr. 50%ige Schwefelsäure zu: farblose, stark doppelbrechende plattenförmige Kristalle. Einige Milligramme Dial in 1 Tr. 10%iger Lösung von Kupferacetat in 25%igem Ammoniak: 6-eckige Prismen und rautenförmige Kristalle, zumeist einzeln. *Dionin.* Neutral + Sublimat: sternförmige Rosetten, nach Erwärmen viele kleine Prismen. n HCl + Sublimat: aus dünnen Nadeln zusammengesetzte Sterne, nach Erwärmen einzelne doppelbrechende Prismen. Neutral + Kaliumrhodanid: Prismatische stark doppelbrechende Nadeln. Dilitursäurelösung + Festsubstanz: Prismatische Nadeln, fächerförmig zusammenkristallisiert. *Disipal(hydrochlorid).* n HCl + Kaliumhexacyanoferrat(II). vierkantige, kleine, nicht doppelbrechende Kristalle. Dilitursäure mit fester Substanz: feine oft sternförmig zusammengewachsene Nädelchen. *Ecgonin.* Neutral oder n HCl + Platinchlorid: nach Zusatz von NaJ violettschwarze vierkantige Kristalle. n HCl + Goldchlorid: nach Zusatz von NaBr kleine braune vierkantige, häufig gekerbte Kristalle. Neutral + Martini-Reagens: sehr feine durcheinander liegende lange Nadeln. *Ephedrin.* Neutral + Platinchlorid: amorph, nach Zusatz von NaJ zu baumartigen Komplexen verwachsene violette Prismen. 0,5 n HCl + Dragendorff-Reagens: braune Tropfen, zu orangefarbenen Platten, dann zu baumartig verzweigten feinen Nadeln kristallisierend. Neutral + Kaliumoxalat: sternförmig zusammenliegende lange Prismen. *Ephetonin(hydrochlorid).* Dilitursäure + Substanz: doppelbrechende Nadeln in dichter Anordnung. Neutral + Platinchlorid, nach Zusatz von NaJ: schwarze, prismatische, baumartig zusammenkristallisierte Prismen. 0,5 n HCl + Dragendorff-Reagens: braune Tropfen, in orangerote ausgezackte Kristallplatten übergehend, stark doppelbrechend. Neutral (konzentriert) + Kaliumoxalat: doppelbrechende Rauten. *Elkosin.* n HCl + Dragendorff-Reagens: amorphe Fällung, in orangerote, zu verzackten Konglomeraten verwachsene Prismen übergehend. *Eucain A.* Neutral + Platinchlorid: sternförmig angeordnete lange Prismen verschiedener Form, nach Zusatz von NaJ in federförmige Aggregate übergehend Neutral + festes Kaliumdichromat: zitronengelbe dendritenförmig angeordnete Prismen. Neutral + Kaliumpermanganat: kleine violette X-förmig gekreuzte Nadeln. Neutral + Kaliumhexacyanoferrat(II): amorph, in rosettenförmig angeordnete Prismen übergehend. Dilitursäure + Substanz: lichtgrüne Kristalldrusen. *Eucain B.* Neutral + Platinchlorid: hellbraune Drusen aus abgerundeten Prismen. n HCl + Kaliumhexacyanoferrat(II): dünne stark lichtbrechende 6seitige Plättchen. Pikrinsäurelösung + Festsubstanz: sternförmig angeordnete gebogene Nadeln. Neutral + Kaliumdichromat (fest): orangefarbige Rosetten aus doppelbrechenden langen Prismen. *Eukodal.* Neutral + Goldchlorid, nicht mischen!:

nach Erwärmen bis 5 mm lange dünne Nadeln. n HCl + Goldchlorid: zu Drusen vereinigte Prismen. Neutral + Kaliumferricyanid: Prismatische Nadeln, oft sternförmig angeordnet. Neutral + 50%ige Kalilauge: federförmige Aggregate. *Eupaverin.* Neutral + Kaliumhexacyanoferrat(II): feine Nädelchen. *Evipan.* Ätherlösung verdunstet: sechskantige dachförmige Prismen, stark doppelbrechend. Bringt man auf diese 1 Tr. 50%ige Schwefelsäure, so entstehen rechteckige farblose Täfelchen.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 685—701 (1959). [Holländisch]. Univ. Utrecht (Holland). K. Söllner

In einer vorangegangenen Mitteilung hat Th. P. A. van der Wegen[1] bereits Einzelheiten mitgeteilt über: *Acedicon, Allylisopropylbarbitursäure, Alypin, p-Aminosalicylsäure, Aneurin, Antallergan, Antistin, Arecolin, Azaron, Benadryl, Benzedrin* und *Benzocain.* 42 der charakteristischsten Kristallbilder werden in Abbildungen gezeigt.

In einer weiteren Mitteilung gibt Th. P. A. van der Wegen[2] die Untersuchungsergebnisse für *Harmalin, Heroin, Isonicotinsäurehydrazid, Jodoxychinolinsulfonsäure, Largactil, Larocain, Lucosil, Meratran, Methadon, Morphin, Neurin, Nicotinamid* und *Nicotindiäthylamid* bekannt (52 Kristallbilder).

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 656—674 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmac. Lab., Univ. Utrecht (Holland). — [2] Pharmac. Weekbl. **94**, 717 (1959). Margot Zimmermann

In einer neuen Abhandlung von Th. P. A. van der Wegen[1] sind beschrieben und abgebildet (Kristalle in mikroskopischer Vergrößerung) die Reaktionen von *Nicotin* (mit Goldchlorid,-bromid,-jodid, Dragendorff-Reagens und Dilitursäure), *Nicotinsäure* [mit Goldbromid, Kupfer(II)-acetat, Platinjodid, Quecksilber(II)-chlorid], *Novatropin* [mit Gold- und Quecksilber(II)-chlorid, Hexacyanoferrat(II)], *Novocain* [mit Goldbromid, Dilitursäure, Platin- und Quecksilber(II)-chlorid, Hexacyanoferrat(II), Reagens nach Martini], *Paludrin* (mit Platinchlorid, Kalilauge, Dilitursäure), *Pantocain* [mit Dichromat, Jodid, Chlorid, Hexacyanoferrat(II) und (III)], *Percain* [mit Platinchlorid, Hexacyanoferrat(III), Kalilauge], *Peronin* (mit Kalilauge, Dilitursäure), *Pervitin* [mit Dilitursäure, Platin- und Quecksilber(II)-chlorid, Goldbromid- und -chlorid, Dragendorff-Reagens], *Pethidin* [mit Dilitursäure, Hexacyanoferrat(II) und (III), Pikrinsäure], *Phanodorm* [mit Ammoniak und Schwefelsäure], *Phenergan* [mit Hexacyanoferrat(III) und Dilitursäure].

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 749—762 (1959) [Holländisch]. Pharmac. Lab., Univ. Utrecht (Holland). Ursula Baumann

Schließlich beschreibt Th. P. A. van der Wegen[1] die Nachweisreaktionen von *Physostigmin, Prostigmin, Psicain-Neu, Rutonal, Soneryl, Stovain-Hydrochlorid, Sulfadiazin, Sulfadimidin, Sulfaguanidin, Sulfamerazin, Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfathiazol, Trigonellin, Tropacocain-Hydrochlorid, d-Tubocurarin(chlorid)* und *Veronal.*

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 781—796 (1959) [Holländisch]. Rijksuniv. Utrecht (Holland). G. Kainz